

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-062893

(43)Date of publication of application : 18.03.1991

(51)Int.Cl.

// C10M167/00  
 // C10M159/16  
 (C10M167/00  
 C10M129:53  
 C10M129:95  
 C10M133:56  
 C10M133:58  
 C10M133:54  
 C10M149:22  
 C10M159:16  
 C10M137:10  
 C10M129:10  
 C10M133:04  
 C10M135:20  
 C10M137:02  
 C10M137:04 )  
 (C10M159/16  
 C10M145:04  
 C10M149:22 )  
 C10N 10:04  
 C10N 30:04  
 C10N 30:10  
 C10N 40:25

(21)Application number : 02-087599

(71)Applicant : EXXON CHEM PATENTS INC

(22)Date of filing : 03.04.1990

(72)Inventor : FETTERMAN JR GLEN PAUL  
SCHETELICH ALAN ALVIN

(30)Priority

Priority number : 89 332906 Priority date : 03.04.1989 Priority country : US

## (54) IMPROVED LOW ASH LUBRICANT COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an improved low ash lubricant composition capable of reducing the deposition of carbon on an engine and containing a long chain hydrocarbon-substituted (di) carboxylic acid or an oil soluble salt of an ester thereof, a polyamine, a Mannich condensation product, an antioxidant and a specific thiophosphorite.

CONSTITUTION: An improved low ash lubricant composition comprises (A) (i) a 2-10C long chain hydrocarbon-substituted (di)carboxylic acid(anhydride) or an oil soluble salt of an ester thereof, amide, etc., (ii) a 2-10C polyamine and (iii) a Mannich condensation product, (B) an oil soluble antioxidant and (C) dihydrocarbyl dithiophosphorate with the lubricating oil having a level of the total sulfated ash content(SASH) of less than 0.6 wt.% and a weight ratio of SASH: an ash-free dispersing agent being 0.01:1 to 0.2:1.

## ⑧ 公開特許公報 (A) 平3-62893

⑨ Int. Cl.

C 10 M 167/00

識別記号

序内整理番号

⑩ 公開 平成3年(1991)3月18日

8217-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 31 (全 57 頁)

⑪ 発明の名称	内燃機関用の改良された低灰分潤滑組成物
⑫ ①特願 平2-87599	
②出願 平2(1990)4月3日	
優先権主張	③1989年4月3日@米国(US)@332906
④発明者	グレン・ボール・フェイ、米国ニュージャージー州モリス・プレインズ、マラバーデ ツタマン・ジュニア、イス・ロード33
⑤発明者	アラン・アルビン・シ、米国ニュージャージー州スコット・プレインズ、エッジウ エテリック
⑥出願人	エクソン・ケミカル・ソド・テラス2294 バテンツ・インコーポ、米国ニュージャージー州リンデン、イースト・リンデン、 レイツツド
⑦代理人	弁理士 倉内 基弘 外1名
	最終頁に続く

## 第 細 書

## 1. 発明の名称

内燃機関用の改良された低灰分潤滑組成物

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 主要量の真鍮粘度の油と、

(A) (1) 長鎖炭化水素置換されたモノ-及びジーカルボン置換又はその無水物若しくはエステルの油溶性、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(II) ポリアミンを直接結合して有する受取脂族炭化水素；(III) モル比率为長鎖炭化水素置換フェノールを1～2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物；及び(A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノ-及びジーカルボン置換又はその無水物若しくはエステルを適宜にドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換された

アミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率为後継炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを1～2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5～2モルのポリアミンと縮合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物よりもなる詳から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素置換がC<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>、たとえばC<sub>2</sub>～C<sub>5</sub> モノオレフィンの重合体であり、前記オレフィン混合体が1,000～5,000の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分散剤の少なくとも2重量%；

(B) 硫化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性酸化防止剤と；

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の碳素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジオホスホレート鉱質と

からなり、潤滑油が0.5重量%未満の全硫化成分(SASH)レベル及び0.01：1～0.2：

(1) SASH：無灰分分散剤の重量比を待機とする低硫化物区分の重質ディーゼルクランククース初滑油組成物。

(2) 油溶性塗化防止剤が油溶性フェノール化合物、油溶性塗化有機化合物、油溶性アミン塗化防止剤、油溶性有機酸塗化、油溶性有機亞硝酸塗化、油溶性有機酸塗化、油溶性有機ジオ酸塗化及びその混合物よりも少なくとも1種から選択される少くとも1種からなる請求項1記載の組成物。

(3) 油溶性塗化防止剤が實質的に金属フリーである請求項2記載の組成物。

(4) 油溶性塗化防止剤が實質的に無灰分であつて、1重量%以下の硫酸化反応性を待機とする請求項2記載の組成物。

(5) 油溶性塗化防止剤が少なくとも1種の硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物からなり、少なくとも1種のヒドロキシル基と、100~250°Cの温度にて硫化剤と反応させた同じ芳香族環に結合した少なくとも1種のC<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アルキル基とを有する請求項1記載の組成物。

- 3 -

培分子量を有するポリイソブチレンから試験される請求項5記載の組成物。

(11) SASH：無灰分分散剤の重量比が0.05:1~0.1:1である請求項10記載の組成物。

(12) 無灰分分散剤が、(a) 1,500~3,000の敵平均分子量を有するC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>モノオレフィンのオレフィン重合体をC<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>モノ不飽和酸物質と反応させて生成され、この生成物質を生成させるべく使用される反応混合物に存在する前記オレフィン重合体の1分子当たり少なくとも平均0.8個のジカルボン酸生成部分を有するヒドロカルビル酸換されたC<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>モノ不飽和ジカルボン酸生成物質と、(b) アミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物より選択される無灰分反応性との生成物からなる請求項1記載の組成物。

(13) 酸性反応体がアミンからなる請求項12記載の組成物。

(14) アミンが1分子当たり2~80個の炭素原

物。

(6) 硫化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物が少なくとも2重量%の量で使用される請求項5記載の組成物。

(7) ヒドロカルビルジオ酸塗化物が金属性からなり、この金属が第I族金属、第II族金属、Al、Sn、Pb、Mo、Mn、Co及びNiによりなる軽から選択される少なくとも1種の金属からなる請求項1記載の組成物。

(8) ヒドロカルビルジオ酸塗化物が、それぞれ3~15個の炭素原子を有するアルキルからなる請求項7記載の組成物。

(9) 金属がZnからなる請求項8記載の組成物。

(10) 無灰分分散剤が平均2~60個の炭素原子と1~12個の窒素原子とを有するアミンの1分子当たりに有するポリアルキレンポリアミンのポリイソブチレン部分が1,150~3,000の敵平均

- 4 -

子と1~12個の窒素原子とを有する請求項13記載の組成物。

(15) アミンがポリアルキレンポリアミンからなり、アルキレン基がそれぞれ2~6個の炭素原子を有すると共に、ポリアルキレンポリアミンが1分子当たり2~9個の窒素原子を有する請求項14記載の組成物。

(16) アミンがポリエチレンポリアミンからなる請求項15記載の組成物。

(17) ヒドロカルビル置換された酸生成物質が、反応混合物に使用されたオレフィン重合体の1モル当たり0.8~2モルのコハク酸部分を有する請求項12記載の組成物。

(18) 各無灰分分散剤が0.05~2.0重量%の脂肪を含有する請求項17記載の組成物。

(19) オレフィン重合体がポリイソブチレンからなる請求項12~18のいずれか一項に記載の組成物。

(20) オレフィン重合体の敵平均分子量が1,500~3,000であり、かつアミンがポリエチ

- 5 -

-858-

- 6 -

レンボリアミンからなる請求項19記載の組成物。

(21) SASHレベルが0.2~0.45重量%である請求項20記載の組成物。

(22) SASH:無灰分散剤の比が0.02:1~0.15:1である請求項21記載の組成物。

(23) 組成物がさらに高分子量の炭化水素重合体粘度指数向上剤を含む請求項22記載の組成物。

(24) (A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルの油溶性塗、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物：

(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニッキ結合生成物；及び(A-4)長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若し

- 7 -

#### シチオ炭酸化合物：

(D) 添加剤パッケージ寒凍地における全級炭化灰分率(SASH)及び前記被凍地における無灰分散剤の濃度が前記無灰分散剤の1重量部当り0.01~0.2重量部のSASHである50~80重量%のベース油と

からなることを特徴とする添加剤パッケージ寒凍地。

(25) 1重量%未満の鉛含有量を有する通常油の鉛剤と組合せてディーゼルエンジンに使用するのに適した鉛質ディーゼルクランクース潤滑油の性能を向上させるに際し、0.6重量%未満の前記潤滑油における全級炭化灰分(SASH)レベルと0.01~0.2:1のSASH:無灰分散剤の重量比とを与えるよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に、前記潤滑油には

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルの油溶性塗、アミド、イミド、オキサゾ

リステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたフェノール-若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッキ結合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基がC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>、たとえばC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>モノオレフィンの混合体であり、前記オレフィン混合体が1,000~5,000の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分散剤の10~40重量%；

(B) 少なくとも1種の3~40重量%の油溶性酸化防止剤；

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3種の炭素原子を有する少なくとも1種の5~15重量%の油溶性ジヒドロカルビル

- 8 -

リン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニッキ結合生成物；及び(A-4)長鎖炭化水素置換されたモノー及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッキ結合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基がC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>、たとえばC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>モノオレフィンの混合体であり、前記オレフィン混合体が1,000~5,000

- 9 -

- 10 -

の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性の無灰分散剤の少なくとも2重量%と、

(B) 硝化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性被防歯剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジオキソ酸物質と

を与えることを特徴とする重質ディーゼルクラシックエース油の性能を向上させる方法。

(26) 米国石油協会CE仕様に合致するのに適した重質ディーゼル潤滑油を製造するに際し、0.5重量%未満の前記潤滑油における全硫化灰分(SASH)レベルと0.01~0.2:1のSASH:無灰分散剤の重量比とを与えるよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に、前記潤滑油には

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノアミド及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルの油溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリジン及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエ

- 11 -

の数平均分子量を有する少なくとも1種の油溶性無灰分散剤の少なくとも2重量%と、

(ii) 硝化防止上有効量の少なくとも1種の油溶性被防歯剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する少なくとも1種の油溶性ジヒドロカルビルジオキソ酸物質と

を与えることを特徴とする重質ディーゼル潤滑油の製造方法。

(27) 密着トップランダードピストンを備える少なくとも1個のシリンドラを設けたディーゼルエンジンに使用するに適した重質ディーゼルクラシックエース潤滑油における全硫化灰分(SASH)レベルと0.01~0.2:1のSASH:無灰分散剤の重量比とを与えるよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に、前記潤滑油には

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノ-

リジン及びエステル又はその混合物； (ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素； (iii) モル比率为長鎖炭化水素置換フェノールを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニッキ混合生成物；及び(A-4)長鎖炭化水素置換されたモノアミド及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド-若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド-若しくはイミド-含有フェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド-若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッキ混合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基がC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>、たとえばC<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>モノオレフィンの混合物であり、前記オレフィン混合物が1,000~5,000

- 12 -

及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルの油溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリジン及びエステル又はその混合物； (ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素； (iii) モル比率为長鎖炭化水素置換フェノールを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニッキ混合生成物；及び(A-4)長鎖炭化水素置換されたモノアミド及びジカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適宜ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミド-若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミド-若しくはイミド-含有フェノール中間アダクトを1~2.5モルのホルムアルデヒド及び0.5~2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッキ混合生成物よりなる群から選択され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基がC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>、

- 13 -

- 14 -

たとえば C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> モノオレフィンの混合体であり、前記オレフィン混合体が 1,000 ~ 5,000 の数平均分子量を有する少なくとも 1 種の油溶性の粗区分分散剤の少なくとも 2 重量%と、

(B) 膜化防止上有効量の少なくとも 1 毬の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも 3 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジオオクテノ物質と

を与えることを特徴とする燃費ディーゼルクラシックケース潤滑油の性能を向上させる方法。

(28) ディーゼルエンジンが、0.3 重量%未満の硫黄含有量を有する通常液体の燃料と組合せて使用するのに適した請求項 27 記載の方法。

(29) 通常液体の燃耗がメタノールからなる請求項 28 記載の方法。

(30) 潤滑油クラシックケースと少なくとも 1 回の密着トップランドピストンとを設けたディーゼルエンジンにおいて、前記クラシックケース

には潤滑上有効量の潤滑油組成物を含ませ、前述潤滑油組成物は潤滑剤液の主要な均と、

(A) 〈 i 〉 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジーカルボン酸又はその無水物若しくはエスチルの性質性基、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物； 〈 ii 〉 ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素； 〈 iii 〉 モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールを 1 ~ 2.5 モルのホルムアルデヒド及び 0.5 ~ 2 モルのボリアルキレンポリアミンと縮合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物； 及び (A-4) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジーカルボン酸又はその無水物若しくはエスチルを過量ヒドロカルビル置換しうるアミノフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミドー若しくはイミドー含有フェノール由アダクトを生成させ、かつモル比率の長鎖炭化水素置換されたアミドー若しくはイミドー含有フェノール中間アダクトを 1 ~ 2.5 モルのホルムアルデヒド及び 0.5 ~ 2 モルのボリアルキレンポリアミンと

- 15 -

- 16 -

—ゼルエンジン。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、エンジンの燃素燃着における顯著な誤少を示す潤滑油組成物に関する。より詳説には本発明は、ディーゼルエンジンに使用するのに適しき高分子量の無灰分散剤と油溶性酸化防止剤と油溶性ジヒドロカルビルジオオクテノ物質を有する低い全潤滑化灰分潤滑油組成物に向けられる。

#### 【従来の技術】

特にディーゼルエンジン燃焼における最小のエンジン比燃耗と低い潤滑油消費率との改善を示す潤滑油組成物を提供することが工業的の目的である。

従来使用されている潤滑油添加剤のうち、ジヒドロカルビルジオオクテノ物質はモータ油における極微の燃耗、すなわち燃化阻止、ペーリング燃焼阻止、及び弁列における過度の圧力／摩耗保護を用いる。

組合せて生成されたマンニッヒ縮合生成物よりなる群から選択され、上記 〈 i 〉 、 〈 ii 〉 及び 〈 iii 〉 における長鎖炭化水素基が C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> 、たとえば C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> モノオレフィンの混合体であり、前記オレフィン混合体が 1,000 ~ 5,000 の数平均分子量を有する少なくとも 1 種の油溶性の粗区分分散剤の少なくとも 2 重量%と、

(B) 膜化防止上有効量の少なくとも 1 毬の油溶性酸化防止剤と、

(C) ヒドロカルビル基がそれぞれ平均して少なくとも 3 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジオオクテノ物質と

からなり、潤滑油が 0.01 ~ 0.8 重量%の全碳酸化灰分 (SASH) レベルと 0.01 : 1 ~ 0.2 : 1 の SASH : 無灰分散剤の重量比とを特徴とするディーゼルエンジン。

(31) ディーゼルエンジンが、0.3 重量%未満の硫黄含有量を有する通常液体の燃料と組合せて使用するのに適した請求項 30 記載のディ

- 17 -

-851-

- 18 -

初期の特許は、ジアルキルジチオ磷酸亜鉛と組合せてポリイソブチルスキンイミド分散剤を使用する組成物を例示しており、これらはたとえば洗剤、粘度指数向上剤、潤滑油などの他の接着剤と共に潤滑油組成物中に用いられる。これら初期の顯示の典型的例は、米国特許第3,018,247号、第3,018,250号及び第3,018,291号である。

焼は熱媒コンバータの燃費率であり、かつ乳化白身は燃費率の原因となるので、当業界はこの種の並給・混合有モータ油成分を減少させないは歴史を有することを望んでいる。混合有の潤滑剤添加剤を減少させることに向けられた従来技術の例は、米国特許第4,147,640号、第4,330,420号及び第4,630,234号である。

米国特許第4,147,640号は改善された酸化防止性及び耐摩耗性を有する潤滑油に関し、これらは6~8ヶ月の炭素原素とて1~3%のオレフィン系二重結合とを有するオレフィン系炭化水素を乳化及び硫化水素と共に反応させた後、得られた反

応中固体をさらにオレフィン炭化水素と反応させることにより得られる。これらの添加剤は一般に、たとえば過酸化水素洗剤、ポリイソブチルスキンイミド分散剤及びフェノール系酸化防止剤のような複数の他の油添剤と組合せて使用されると顯示されている。亞鉛添加剤の量を著しく減少させて「低灰分」若しくは「無灰分」の潤滑剤組成物を生成させうると顯示されているが、これらの特許は乙ロ系一灰分を意味し、全SASHでないことは明らかである。

米国特許第4,330,420号は、相容性のジアルキルジフェニルアミン炭化防止剤と硫化ポリオレフィンとを含ませる結果、向上した酸化安定性を有する低灰分の低燃素含有モータ油に関するものである。これら2種の添加剤の間の相作用は、ジチオ磷酸亜鉛の形態における鋼の微少量を捕うと顯示されている。充分配合されたモータ油は、2~10重量%の無灰分分散剤と0.5~5重量%の上記マグネシウム若しくはカルシウム塗料剤(少なとも0.1%のマグネシウム若しくはカルシウム

- 19 -

- 20 -

を有する)と0.5~2.0重量%のジアルキルジチオ磷酸亜鉛と0.2~2.0重量%のジアルキルジフェニルアミン炭化防止剤と0.2~4重量%の硫化ポリオレフィン炭化防止剤と2~10重量%の第エチレンプロピレンVII内向剤と2~10重量%の第ニVII内向剤とで構成され、第ニVII内向剤はメタクリレート三元共聚合体及び部分のベース油とで構成されると言われる。

米国特許第4,639,324号公報は金属性ジチオ磷酸亜鉛が酸化防止剤としては有用であるが灰分の原因となると顯示しており、さらに8~36種の炭素原子を有する少なくとも1種の脂肪族オレフィン系不飽和炭化水素を硫黄及び少なくとも1種の脂肪族エチルと同時に反応させて皮膚中固体を得、これを次いで他の硫黄及びシクロヘキサジエン若しくは低級C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>アルキル置換シクロヘキサンジエーテルと反応させることにより生成された反応生成物からなる無灰分酸化防止剤を隔して示している。潤滑剤物ににおけるこれら添加剤は一般に、たとえば半胱及び過酸化水素のカルシウム若しくは

マグネシウムアルカリースルホネート、分散剤及びフェノール系酸化防止剤のような他の潤滑剤と共に使用されると顯示されている。この発明の添加剤を使用する場合には亞鉛添加剤の量を著しく減少させて、「低灰分」若しくは「無灰分」の潤滑剤組成物を生成させうると顯示されている。この場合も、この米国特許は乙ロ系灰分を意味し、全SASHでないことは明らかである。

したがって、ワニス形成及び腐食を抑制することにより、このワニス及び腐食が開口部開塞及び可動部品におけるクリヤランスの減少を最小化させて内部腐食の効率に及ぼす影響を最小化させるべく、金属洗剤がモータ油に適用されている。

米国特許第4,089,791号は過塩基性アルカリ土類金属化合物の少量における結晶油ベースと、ヒドロカルビルジチオ磷酸亜鉛(ZDDP)と、異臭トリアルカノールアミン化合物とからなる低灰分の結晶油潤滑油組成物に関するものであり、ZDDP化合物の少なくとも50%はジアルカリ-

- 21 -

- 22 -

ルジオ硝酸鉱船で構成されて、MS-11C試験及びL-38ペーリング燃費損失試験に合格する配合セータ油を生成させる。この特許は、過酸化カルシウム洗剤とZDDPとトリアルカノールアミンとを含有すると共に粘度指数向上性、酸化防止性、分散性及び消泡性を付与する未特定の複用の潤滑油添加剤をも含有する3種の組成物を示している。表示された組成物はそれぞれ、開示されたCa及びZn濃度に対し約0.68重量%のSASHレベルを有する。ディーゼルモータ油剤成物については開示されていない。

米国特許第4,153,562号は酸化防止剤に関するものであって、比較的低い反応分子量の自動車クランクケース潤滑油における低燃費用塗料を目的とした配合潤滑油につき特に有用であると開示され、ここで酸化防止剤は酰化アルキルフェノールのホスホロジメチエートなどとすればステレンのような不饱和化合物との結合によって製造される。これら酸化防止剤は、潤滑油組成物中において0.3~1.25重量%のレベルで開示され（実施例3）、

- 23 -

まない。

米国特許第4,185,292号公報に、過酸化鉄金化合物が自動車クランクケース潤滑油にて効果的な粘度を与えると共に過酸化性緩衝剤がたとえば無灰分油におけるように存在しない場合、又はこの他の緩衝剤がたとえば「低灰分」油におけるように減少度で存在する場合、潤滑性が盛大な問題になると開示している。この種の諸に対する要求は、ASTMシーケンスIICエンジン試験で評価される。この特許は、油溶性の総合性有機酸素化合物（上記過酸化性剤を有する）と12~50個の烷基原子を有するアルケニル若しくはアルキル置換コハク酸とからなる無灰分形成の高触若しくは閉鎖停止剤を開示している。総合性有機酸素化合物及びカルボン酸化合物は、所望の潤滑性を達成するために一緒に使用することが必要とされる。総合の結果は、存在する置換コハク酸の中性基を形成するのに至るよりも過剰の量を用いて達成される。

米国特許第4,502,970号は、潤滑油分散剤と過

これはさらにも約2.65重量%（a. i.）の樹脂化ポリソアニルスクシンイミド分散剤と約0.08重量%の過酸化性スルホン酸マグネシウム活性抑制剤としてのMgと約0.10重量%のアルキルジオ硝酸鉄摩擦防止剤（配合Cs/Caアルキル基を有する）としてのZnとを含有する。

米国特許第4,157,972号公報は、潤滑燃料及び低灰分潤滑油組成物に対する傾向が金属有機洗剤に対する非金属（無灰分）代替物の需要を必要とすることを示しており、テトラヒドロビリミジル置換化合物に関するものであって無灰分複合及び潤滑剤として有用であると開示されている。この特許の実施例は、フォードV8ワニス試験（第1段）における各種の潤滑油組成物の性能を、過剰室内燃試験（測II）における「低灰分」若しくは「無灰分」として呼ばれる他の組成物の性能と比較している。「低灰分」組成物のSASHレベルは報告されておらず、金属洗剤-及びZDDP-成分につき示された情報からは決定することがで

- 24 -

過酸化性金属洗剤とジアルキルジオ硝酸鉄摩擦防止剤と無水ポリソアブテニルコハク酸とを上記の量で含有する改良クランクケース潤滑油組成物に関する。3重量%のポリソアブテニルスクシンイミド分散剤と無水ポリソアブテニルコハク酸と過酸化性金属スルホン酸マグネシウム活性抑制剤としてのMgと約0.10重量%のアルキルジオ硝酸鉄摩擦防止剤をベース油中にそれぞれ3.0、3.0、2.0、1.0及び91.0重量%の量で含有する潤滑油組成物の例が開示されている。

ヨーロッパ特許第24,146号は潤滑油防止剤を含有する潤滑油組成物に関する。1.0重量%の400TBNスルホン酸マグネシウム（9.2重量%のマグネシウムを有する）と0.3重量%の250TBN石炭酸カルシウム（9.3重量%のカルシウムを有する）とジアルキルジオ硝酸鉄とを含有する潤滑油組成物における潤滑油防止剤を示しており、ジジルカルボン酸ジオ硝酸鉄とアルキル基又はこれらの基の混合物は4~5種の烷基酸子を有すると共に第P2SLを約55%の

- 25 -

-863-

- 26 -

イソブチルアルコールと反応させ、かつ35%のアミルアルコールとの混合物と反応させて潤滑油成物中に1.0重量%の炭化水素を与えることにより生成される。

公開英国特許出願第2,052,872号は硫化アルキルフェノールと油溶性カルボキシル分散剤とからなる潤滑油成物に關し、この分散剤は少なくとも1300の數平均分子量を有する炭化水素基を有して、灰分生成抑制剤と組合せることが図示されている。

しかしながら、乗用車及び軽貨物トラック用の潤滑油成物を重質ディーゼル用を目的とする潤滑油に変換するのは初めて困難である。

R. D. ヘルカンプのSAEテクニカル・ペーパー・シリーズ、論文號851720 (1983) は、重質ディーゼルエンジンにおける潤滑油を抑制するための各種の潤滑油成物の相対的性能を測定するエンジン試験法について開発研究を報告している。この論文が示すところでは、ディーゼルエンジンピストンにおけるクラウンランド沈着物の実験室

分析は高分子量エステルを含有する荷重結合剤が存在することを示し、さらにこの論文は油中の潤化生成物が沈着物中に見られる結合剤の先駆体となりうることを示唆している。油消費の早過ぎる喪失を防止するには、改良された潤化削減剤が重要となりうることが示されている。

A. A. シェナリッヒのSAEテクニカル・ペーパー・シリーズ、論文號851722 (1983) は、PC-1型の重質ディーゼル潤滑油性能に関する潤滑油パラメータの作用につき報告している。過去30年間にわたり重質ディーゼル油工業における技術は硫化化灰分レベルを1960年代の2.5重量%硫酸化灰分 (SASH) から北米の典型的な0.8~1.0重量%のSASHレベルまで低下させ、それに応じてHD油の全燃耗率 (TBN) D2895值を20以上の値から現在北米で典型的な7~10のTBN値まで低下させていることに注目される。このようなSASH及びTBNレベルにおける低下は、論文によれば、無灰分ディーゼル洗剤及び無灰分分散剤を包含する無灰分成分の性能向上に

基づく。ディーゼルエンジン試験においてはピストン沈着物若しくは油消費のレベルとSASH若しくはTBNレベルとの間に顕著な相関関係が見られず、約1~2%のSASHレベルに対し約8~17%のTBNレベルである。これに対し、無灰分成分処理のレベルとピストン沈着物の量 (92%信頼レベルにおける) 及び油消費 (98%信頼レベルにおける)との間に顕著な相関関係が見られた。これら論文によれば、この相関関係は約0.5%油消費の平均燃耗レベルを有するディーゼル運転に向けられることに注目される。さらに、灰分の蓄積レベルはより高濃度のエンジン領域で測定されることも示される。この論文が結論したところでは、97%の信頼レベルにおいて、油消費とピストン沈着物 (特にトップランド沈着物) との間に相関関係が存在し、次の2種の減少に基づく油消費の増大に基盤するとと思われる：(1)これらの沈着物はトップランドを下方向に浸透する量を減少させてピストンの環部リングの背後ににおけるガス負荷を減少させ、次いで油消費を高め、

さらに(2)トップランド沈着物によりピストンシリンダのライナの孔研磨を増大させ、次いでこれは研磨された孔端部に沿ったシリンダの燃焼室中への前の移動により油消費を高めた。したがって、この論文はトップランド沈着物を減少させ、したがって油消費を減少させるには、油中の灰分減少を求めるべきであると結論している。

この1983年のシェナリッヒの論文は2種の試験油の結果を報告しており、そのそれぞれは約1%のSASHと10及び90のTBNレベルとをそれぞれ有し、各配合油は過酸化性の金属洗剤を堿船添加剤と一緒に含有する。

J. A. マックギーハンのSAE論文號851721、第4,848~4,859頁 (1984) は、トップランド沈着物と燃料耗費と潤滑油耐久度とがディーゼルエンジンの燃費及びシリンダの孔研磨に対する作用を検討する一連の重質ディーゼルエンジン試験の結果を要約している。さらに、これらの論文が示すところでは、過度のトップランド沈着物は高い油消費とシリンダの孔研磨とを生じしめるが、シ

リング塩の耐候性は低アルカリ度の油における腐蝕により高アルカリ度でも生ずる付加剤で述べている。したがって、これら論文は、油が孔隙率の高さを最小化するのに充分なアルカリ度を与えるべきであると結論している。さらに、これら論文が報告するところでは、AVL-Mack TZ 675 (ターボチャージ) の 120時間試験にて 0.2% 硫酸鉄黄と組合せて試験した 0.01% 硫酸化灰分の実績油は最もトップアンド沈着物を極めて低い油漏れとを与え、これは「極めて効果的な燃焼灰阻止剤」に基づくと言われる。この後の成分については、それ以上規定されていない。さらに、この論文の第4図に示されたデータからは、灰分レベルを 1% 未満で維持できる燃費効率が無いと思われる。仮設なら、エンジンにおける油漏れが実際には SASH を 1% から 0.01% まで低下させた際に上昇したからである。このことは、他の耐候性作用から生ずる孔隙率の結果として油漏れを防止するのに充分なアルカリ度を得るには、低い標示値 SASH レベルを必要とするという見

- 31 -

ラント沈着物を構成すると共に、燃費上許容しうる量につき所定される性能条件をさらに軽減することなく実現された。特に本発明は、驚くことに 1987 年 4 月に発表した近代的な極めて厳格な燃費ディーゼル潤滑油仕様、すなわち米石油協会の CEM 仕様に合格する低灰分粘度油を与えることが判明した。したがって本発明は米国石油協会 CEM 仕様に合格するのに適した重質ディーゼル潤滑油の製造方法を提供し、この方法は前記要請法における全硫化灰分 (SASH) レベルを約 0.8% 重量%未満にすると共に、SASH : 分散剤の重量比を 0.01 : 1 ~ 約 0.2 : 1 にするよう潤滑油の金属含有量を説明し、かつ前記潤滑油中に (A) 少なくとも約 2 重量% の少なくとも 1 種の高分子量燃焼灰分散剤と、(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤と、(C) 防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジオノルマニドとを含有させ、ここで前記ジオノルマニドにおけるヒドロカルビル基のそれは平均して少なくとも 3 個の炭素原子を有

す。

マックギーハンが結論したところでは、トップアンドにおける沈着物は燃費効率と相關するが潤滑剤の硫化灰分には直接関係せず、したがってこれらは沈着物はクラシックケース油組成により抑制している。

#### [発明の要旨]

本発明によれば、多量成分としての潤滑油の油中、少量成分としての (A) 少なくとも約 2 重量% の少なくとも 1 種の高分子量無灰分散剤、(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤、及び (C) 少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジオノルマニドとを含有させ、これらは低硫化灰分の重質ディーゼル潤滑油組成物が提供され、ここで潤滑油は約 0.8 重量% SASH 未満の全硫化灰分 (SASH) レベルと約 0.01 : 約 0.2 : 1 の SASH : 分散剤の重量比とを特徴とする。

驚くことに今度、本発明の低灰分潤滑油は量具ディーゼルエンジンにて極めて減少したクラウン

- 32 -

する。

さらに本発明は、少なくとも 1 種の密閉トップアンドピストンを備えたディーゼルエンジンに使用するのに適し、好ましくは 1 重量%未満の重質含有量を有する通常液体の潤滑油により燃焼させるのに適した重質ディーゼル潤滑油の性能向上させる方法をも提供し、この方法は前記潤滑油における全硫化灰分 (SASH) レベルを約 0.5 重量%未満にすると共に、SASH : 分散剤の重量比を 0.01 : 1 ~ 約 0.2 : 1 にするよう潤滑油の金属含有量を調節すると共に前記潤滑油中に (A) 少なくとも約 2 重量% の少なくとも 1 種の高分子量無灰分散剤と、(B) 酸化防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性酸化防止剤と、(C) 防止上有効量の少なくとも 1 種の油溶性ジヒドロカルビルジオノルマニドとを含有させ、ここで前記ジオノルマニドにおけるヒドロカルビル基のそれは平均して少なくとも 3 個の炭素原子を有する。

- 33 -

- 34 -

成分 □

本発明に有用な無灰分の莢素若しくはエステル含有分散剤は、(i) 長鎖炭化水素置換モノマー及びジーカルボン酸又はその無水物若しくはエステルの塗溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル又はその混合物；(ii) ポリアミンを直接結合して有する長鎖脂肪族炭化水素；(iii) ほぼモル割合の長鎖炭化水素置換フェノールを約1～2.5モルのホルムアルデヒド及び約0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ縮合生成物；並びに(A-4)長鎖炭化水素置換モノマー及びジーカルボン酸又はその無水物若しくはエステルを適度にヒドロカルビル置換しうるアミニフェノールと反応させて長鎖炭化水素置換されたアミドー若しくはイミドー含有有フェノール中間アダクトを生成させ、かつほぼモル割合の長鎖炭化水素置換アミドー若しくはイミドー含有有フェノール中間アダクトを約1～2.5モルのホルムアルデヒド及び約0.5～2モルのポリアミンと結合させて生成されたマンニッヒ縮合

- 35 -

好ましくは両方が前記モノ不饱和の部分であるもの；(ii) たとえば上記(i)の無水物又はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコール誘導モノマー若しくはジーエステルのような(i)の誘導体；(iii) 脂族一炭素二級結合が構成式：



のカルボキシ基に共役結合したモノ不饱和C<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>モノカルボン酸；及び(iv) たとえば上記(iii)のC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコール誘導モノエステルのような(iii)の誘導体よりなる群から選択されるる少なくとも一員で構成される。重合体との反応に際し、モノ不饱和カルボキシル反応体のモノ不饱和は飽和される。たとえば、無水マレイン酸は重合体置換された無水コハク酸となり、またアクリル酸は重合体置換されたプロピオン酸となる。

典型的には、添加される重合体1モル当たり約0.7～約4.0モル（たとえば0.8～2.8モル）、好ましくは約1.0～約2.0モル、特に好ましくは

生成物よりなる群から選択される一員で構成され、上記(i)、(ii)及び(iii)における長鎖炭化水素基はC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>、たとえばC<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>モノオレフィンの重合体であり、この重合体は約1,000～約5,000の数平均分子量を有する。

(A) (i) 長鎖炭化水素置換されたモノー及びジーカルボン酸又はエステル若しくは無水物とアミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物よりなる群から選択されるその求核性反応体との塗溶性塩、アミド、イミド、オキサゾリン及びエステル。長鎖ヒドロカルビル重合体置換されたモノー若しくはジーカルボン酸物質、すなわち本発明に用いられる酸、酸無水物若しくは酸エステルは長鎖炭化水素重合体（一般にポリオレフィン）とモノ不饱和カルボキシル反応体との反応生成物を含むし、前記モノ不饱和カルボキシル反応体は(i)モノ不饱和C<sub>4</sub>～C<sub>6</sub>ジカルボン酸【好ましくは(a)カルボキシル基が禁り（すなわち隣接する炭素原子に位置する）であるもの、及び(b)前記隣接炭素原子の少なくとも一方、

- 36 -

約1.1～約1.7モルの前記モノ不饱和カルボキシル反応体を反応器に添加する】

一般に、重合体の全部はモノ不饱和カルボキシル反応体と反応せず、反応重合物は置換されてない重合体を含有する。重合体置換されたモノー若しくはジーカルボン酸物質（本明細書中では「官能基」重合体若しくはポリオレフィンとも称する）、置換されたないポリオレフィン及びその他任意の高分子副生物、たとえば還元化ポリオレフィン（本明細書中には「非官能基」重合体とも称する）を、本明細書中では總称して「生成残留物」又は「生成混合物」と称する。置換されない重合体は、典型的には反応重合物から除去されず（何故なら、この種の除去は困難であり、かつ産業上不可能なためである）、かつモノ不饱和カルボキシル反応体が除去された生成混合物をアミン若しくはアルコールとのその後の反応につき以下に説明するように使用して分散剤を作成させる。

反応に添加された重合体（これは反応を受けて

- 37 -

-866-

- 38 -

も受けなくてもよい)の1モル当りに反応したモノ不饱和カルボキシル反応体の平均モル数の特性化を、ここでは官能価と称する。この官能価は、(i)水溶化カリウムを用いる得られた生成混合物の鉛化値の測定;及び(ii)当量界で層別された技術を用いる該加重合体の数平均分子量に基づく。官能価は、準に得られた生成混合物について規定される。得られた生成混合物に含有される前駆反応混合物の費はその後に変化させ(すなわち当量界で知られた技術により増大させ若しくは減少させ)うるが、この種の改変は上記のような官能価を変化させない。ここで用いる「重合体置換されたモノカルボン酸物質」及び「重合体置換されたジカルボン酸物質」という用語は、この種の改変を受けても受けなくても生成混合物を意味することを意味する。

したがって、重合体置換されたモノマー及び二カルボン酸物質の官能価は典型的には少なくとも約0.5、好ましくは少なくとも約0.9、特に好ましくは少なくとも約0.9であり、典型的には約

0.5~約2.8(たとえば0.6~2)、好ましくは約0.8~約1.4、特に好ましくは約0.9~約1.3の範囲で変化する。

この種のモノ不饱和カルボキシル反応体の例はブマル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロルマレイン酸、無水クロルマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、並びにこれらの低級アルキル化(たとえばC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル)酸エステル、たとえばマレイン酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸メチルなどである。

モノ不饱和カルボキシル反応体と反応して反応体Aを形成する好適オレフィン重合体は、多モル量のC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>(たとえばC<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>)モノオレフィンからなる重合体である。この種のオレフィンはエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ベンゼン、オクテナー-1、ステレンなどを包含する。重合体は、たとえばボリイソブチレンのような単独重合体、並びにたとえばエチレンとアロビレン;アチレンとイソブチレン;ブロビ

- 39 -

- 40 -

ンとイソブチレン;などのようなこれらオレフィンの2種若しくはそれ以上の共重合体とすることができる。イソブチレンとブテンー-1とブテンー-2との混合物の重合により製造される重合体の混合物、たとえば約40%までのモノマー単位がブテンー-1及びブテンー-2から構成されたものであるボリイソブチレンがその例であり、かつ好適なオレフィン重合体である。他の共重合体は、少モル量(たとえば1~10モル%)の共重合体モノマーがC<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>の非共役オレフィンである共重合体、たとえばイソブチレンとアタジエンとの共重合体、或いはエチレンとプロピレンと1,4-ヘキサジエンとの共重合体などを包含する。

或る場合には、オレフィン重合体は完全に飽和された、たとえばエチレン-プロピレン共重合体とすることもでき、これは分子量を調整するための調節剤として水素を用いるチーラー-ナッタ合成により製造される。

一般に、反応体Aの生成に使用されるオレフィン重合体は約1,000~約5,000、好ましくは約

1,150~4,000、より好ましくは約1,300~約3,000、特に好ましくは約1,500~約3,000の数平均分子量を有する。特に有用なオレフィン重合体は約1,300~約2,500の範囲の数平均分子量を有し、重合体末端1箇所に2個の末端二重結合を有する。本発明で有用な極めて有力である分岐型添加物の特に有用な出発物質は、約40%までのモノマー単位がブテンー-1及び(又は)ブテンー-2から構成されたボリイソブチレンである。この種の重合体の数平均分子量は数値の公知技術により決定することができる。この種の便利な決定方法はゲル渗透クロマトグラフィー(GPC)であって、分子量分布の情報をもさらに与える[W. W. ヤウ、J. J. カークランド及びD. D. アライ、「モダーン・サイズ、エクスクルージョン・リキッド・クロマトグラフィー」、ジョン・ウイリー・アンド・サンズ社、ニューヨーク(1979)]。

一般にオレフィン重合体は約1.0~4.5、より典型的には約1.5~3.0の分子量分布(重量平均

- 41 -

- 42 -

分子量と数平均分子量との比、すなわち  $M_w/M_n$  を有する。

重合体は、各種の方法によりモノ不飽和カルボキシル反応体と反応させることができる。たとえば、重合体を先ず最初に重合体の重量に対し約1~5重量%、好みしくは3~7重量%の無素芳香族は異素までハロゲン化（すなわち塩素化若しくは臭素化）することができる。これは塩素若しくは臭素を重合体中に50~250°Cの温度、好みしくは110~160°C、たとえば120~140°Cにて約5~10時間、好みしくは1~7時間にわたり通過させる。ハロゲン化された重合体を次いで充分量のモノ不飽和カルボキシル反応体と100~230°C、一般に約120~235°Cにて約0.5~10時間、たとえば3~8時間にわたり反応させて、得られた生成物がハロゲン化重合体1モル当たり所望モル数のモノ不饱和カルボキシル反応体を含有するようになる。この一般約略法の方法は米国特許第3,087,436号、第3,172,892号、第3,272,746号などに教示されている。或いは、重合体とモノ不

1,087,436号、第3,172,892号、第3,272,746号などに教示されている。或いは、重合体とモノ不

飽和カルボキシル反応体とを混合し、かつ加熱しながら塩素を熱浴槽に添加する。この種の方法は米国特許第3,215,707号、第3,231,587号、第3,812,754号、第4,110,349号、第4,234,435号及び英國特許第1,440,219号公報に示されている。

要素として、重合体とモノ不饱和カルボキシル反応体とを高められた温度で接触させて、熱「エン」反応を生ぜしめることもできる。熱「エン」反応は米国特許第3,381,673号及び第3,401,116号に従来記載されており、その開示全体を参考のためここに引用する。

好みしくは本発明で用いる重合体は、対応の重合体後置曲線を用いる高濃度ゲル透過程クロマトグラフィーにより測定して5重量%未満、より好みしくは2重量%未満、特に好みしくは1重量%未満の約300より低い分子量を有する重合体分子からなる重合体フラクションを含む。この種の好適重合体は、特に無水マレイン酸を不饱和酸反応体として用いた場合に沈降を減少せながら反

応生成物の製造を可能にすることが判明した。上記のように製造された重合体が約5重量%以上のこの種の低分子量重合体フラクションを含むする場合は、この重合体を先ず最初に換用手段により剝離して低分子量フラクションを所望レベルまで除去した後にエン反応を開始させ、好みしくはその後に重合体を逐次された不饱和カルボキシル反応体と接触させる。たとえば重合体を好みしくは不活性ガス（たとえば塩素）ストリッピングしながら高圧度にて減圧下に加熱することにより低分子量重合体成分を蒸発させ、次いでこれを熱処理容器から除くことができる。この種の熱処理の正確な温度、圧力及び時間は、たとえば重合体の数平均分子量、除去すべき低分子量フラクションの量、用いる特定モノマーなどの因子に応じて広範囲に変化することができる。一般に、約60~100°Cの温度、及び約0.1~0.9気圧の圧力、並びに約0.5~20時間（たとえば2~8時間）の時間で充分である。

この方法において、選択された重合体及びモノ

不饱和カルボキシル反応体、並びに使用する重合体はハロゲン（たとえば塩素ガス）を、所望の重合体を選択されたモノー若しくはクーラルボン酸物質を作成するのに有効な時間及び条件下で接触させる。一般に、重合体及びモノ不饱和カルボキシル反応体を通常約0.7:1~4:1、好みしくは約1:1~2:1の不饱和カルボキシル反応体と重合体とのモル比にて高められた温度、一般に約120~260°C、好みしくは約150~240°Cにて接触させる。添加されるハロゲンとモノ不饱和カルボキシル反応体とのモル比も変化することができ、一般に約0.5:1~4:1、より典型的には約0.7:1~2:1（たとえば約0.9~1.4:1）の範囲である。一般に、反応は搅拌しながら約1~20時間、好みしくは約2~6時間にわたり行なわれる。

ハロゲンの使用により、ポリオレフィン（たとえばポリソリップチレン）の約55~95重量%がモノ不饱和カルボン酸反応体と反応する。ハロゲン若しくは触媒を用いて熱反応を行なうと、一般に

ポリイソブチレンの約50~75%しか反応しない。重合化は反応性を増大させるよう作用する。便利には、モノ-若しくはジカルボン酸生成率とポリオレフィンとの上記生成率の比(たとえば 1.1~1.8など)はポリオレフィンの全量、すなわち生成物を製造するために使用される反応ポリオレフィンと未反応ポリオレフィンとの合計に基づいている。

反応は、好ましくはO<sub>2</sub>及び水の実質的不存在下で行なわれ(競合剤反応を防止するため)、この目的で乾燥N<sub>2</sub>ガス若しくはその他の反応条件下で不活性なガスの雰囲気中で行なうことができる。これら反応体は別々に或いは一緒に混合物として反応容器に添加することができ、反応を連続式、半連続式若しくはバッチ式で行なうことができる。一組に必要ではないが、反応は液体希釈剤若しくは溶媒、たとえば植物油潤滑油、トルエン、キシレン、ジクロルベンゼンなどの炭化水素希釈剤の存在下で行なうこともできる。このように生成された混合体はモノ-若しくはジカルボン

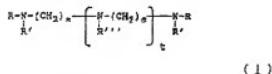
酸物質は液体反応混合物から、たとえばこの反応混合物を所望に応じたとえばN<sub>2</sub>のような不活性ガスでストリッピングして六反応の不活性カルボキシル反応体を除去した後に同収することができる。

所詮ならば、オレフィン混合体とモノ不活性カルボキシル反応体とを反応させるための触媒若しくは促進剤【オレフィン混合体とモノ不活性カルボキシル反応体とをハロゲン(たとえば塩素)の存在下若しくは不存在下のいずれで接触させてもよい】を反応領域中に用いることができる。この種の触媒若しくは促進剤はT<sub>1</sub>、Z<sub>1</sub>、V及びA<sub>1</sub>のアルコキシド、並びにニッケル触(たとえばN<sub>1</sub>アセトアセトナート及びN<sub>1</sub>アイオダイド)を包含し、これら触媒若しくは促進剤は一般に反応混合物の質量に基づき約1~5,000重量ppmの量で用いられる。

ヒドロカルビル酸換モノー及びジカルボン酸物質と反応させるための表活性反応体として有用なアミン化合物は、少なくとも2個の反応性アミ

- 47 -

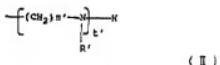
ノ基を有するもの、すなわち第一及び第二アミノ基を有するものである。これらは、分子中に約2~60個、好ましくは2~40個(たとえば3~20個)の炭素原子と約1~20個、好ましくは3~12個、特に好ましくは3~9個の窒素原子とを有するポリアミンを包含する。これらアミンはヒドロカルビルアミンとすることでき、或いはその他の基、たとえばヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基などを含むヒドロカルビルアミンとすることもできる。1~5個、好ましくは1~3個のヒドロキシ基を有するヒドロキシアミンが特に有用である。好適アミンは一般式:



[式中、R、R'、R''及びR'''は独立して水素; C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>直鎖若しくは分枝鎖アルキル基; C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシンC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>アルキレン基; C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>ヒドロキシアミノアルキレン基; 及

- 48 -

びC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルアミノC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>アルキレン基よりなる群から選択され、かつR''はさらに式:



の成分で構成することもでき、ここでR'は上記の恩恵を有し、かつS及びS'は2~6、好ましくは2~40の間、若しくは異なる数とすることができ、さらにはt及びt'は同一若しくは異なるものとすることができ、0~10、好ましくは2~7、特に好ましくは3~7の数値を有し、ただしS及びt'の合計は15以下である]を有するものを包含する脂肪族能和アミンである。容易な反応を確保するにはR、R'、R''、R'''、S、S'、t及びt'は典型的には少なくとも1個の第一若しくは第二アミノ基、好ましくは少なくとも2個の第一若しくは第二アミノ基を有する式(I)の化合物を与えるのに充分な方法で選択するのが好適である。これは、前記R、R'、R'''若しくは

- 49 -

- 50 -

$R'$  基の少なくとも 1 段を水素として選択することにより、或いは式 I における  $\tau$  を  $R''$  が H である場合または II 成分が第二アミノ基を有する場合には少なくとも 1 とすることにより進展することができる。上記式における特に好適なアミンは式 I により示され、かつ少なくとも 2 個の第一アミン基と少なくとも 1 個、好ましくは少なくとも 3 個の第二アミン基を有する。

進するアミン化合物の例は、保証はないが次のものを包含する：1, 2-ジアミノエタン；1, 3-ジアミノプロパン；1, 4-ジアミノブタン；1, 6-ジアミノヘキサン；ボリエチレンアミン、たとえばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン；ボリプロピレンアミン、たとえば 1, 2-アロビレンジアミン；ジ-(1, 2-アロビレン) トリアミン；ジ-(1, 3-アロビレン) トリアミン；N, N-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン；ジ-(2-アミノエチル) エチレンジアミン；N, N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)-1, 3-

- 51 -

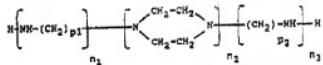
なるものであって、それぞれ 1~3 の量数である】

の N-アミノアルキルビペラジン。限定はしないが、この種のアミンの前は 2-ベンタデシルイミダゾリン；N-(2-アミノエチル) ビペラジンなどを含むする。

アミン化合物の市販混合物も有利に使用することができます。たとえば、アルキレンアミンを製造するための 1 つの方法は、アルキレンジハライド（たとえば二級化チレン）を二重化プロピレンを反応させて塩素対がアルキレン基により結合されたアルキレンアミンの複合混合物を生成させ、たとえばトリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン及び異性体ビペラジンのような化合物を生成させることである。平均して 1 分子当たり約 5~7 個の塩素原子を有する低コストのポリ(エチレンアミン) 化合物が、たとえば「ポリアミン H」、「ポリアミン 400」、「ダウポリアミン E-100」などの商品名で市販されている。

-ブロビレンジアミン；3-ードデシルオキシアプロビルアミン；N-ードデシル-1, 3-ブロバンジアミン；トリス-ヒドロキシメチルアミノメタン (THAM)；ジソアプロノールアミン；ジエタノールアミン；トリエタノールアミン；モノマー及びトリエタノールアミン；アミノモルホリン、たとえば N-(3-アミノアプロビル) モルホリン、及びその混合物。

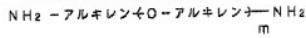
他の有用なアミン化合物は次のものを包含する：たとえば 1, 4-ジ-(アミノメチル) シクロヘキサンのような脂肪族式アミン、及びたとえばイミダゾリンのような複素環式芳香化合物、並びに一般式 (II) :



【式中、P1 及び D2 は同一若しくは異なるものであって、それぞれ 1~4 の整数であり、かつ n1, n2 及び n3 は同一若しくは異なるも

- 52 -

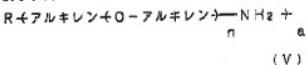
さるに、有用なアミンはたとえば式：



(IV)

【式中、m は約 3~70、好ましくは 10~35 の数値を有する】

及び、式：



(V)

【式中、「n」は約 1~40 の数値を有し、ただし全 n の合計は約 3~約 70、好ましくは約 8~約 35 であり、さらに R は 10 個までの炭素原子を有する多価飽和炭化水素基であって、R 基における置換基の個数は「n」の数値により示され、これは 3~6 の範囲である】

を有するようなポリオキシアルキレンポリアミンを包含する。式 (IV) 若しくは (V) におけるアルキレン基は約 2~7 個、好ましくは約 2~4 倍の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝鎖とするこ

- 53 -

-870-

- 54 -

とができる。

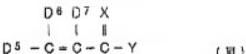
上記式(IV)若しくは(V)のポリオキシアルケンジアミン及びポリオキシアルケントリアミンは約200~約4000、好ましくは約400~約2000の範囲の平均分子量を有することができる。好適ポリオキシアルケンボリアミンはポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンジアミンを包含し、さらに約200~約2000の範囲の平均分子量を有するポリオキシプロピレンジアミンを包含する。ポリオキシアルケンボリアミンは市販されており、かつたとえばジェファーソン・ケミカル・カンパニー社から「ジェファミンD-230、D-400、D-1000、D-2000、T-403」などの商品名で供給することができる。

本発明に有用な他のアミンは米特許昭

3,445,441号公報に記載されており、その表示全体を参考のためここに引扣する。

特に有用なアミンの種類は本出願人による1987年11月30日付け出願の米特許第126,405号に開

示されたポリアミド及び開端アミンであり、これらは式:



[式中、Xは前記若しくは後記であり、Yは-OD<sup>8</sup>、-SDB<sup>9</sup>又は-ND<sup>10</sup>(D<sup>11</sup>)であり、さらにD<sup>5</sup>、D<sup>6</sup>、D<sup>7</sup>、D<sup>8</sup>及びD<sup>9</sup>は同一若しくは異なるものであつて水素又は置換若しくは未置換ヒドロカルビルである]

のポリアミンとな、B-不飽和化合物との反応生成物からなっている。脂肪族、環式、芳香族、被素環式などのいずれのポリアミンも使用しうるが、ただしこれはアクリルニトリルに對し付加して、たとえば式VIのアクリル型化合物におけるカルボニル基(-C(O)-)により或いは式VIのチオアクリル型化合物におけるチオカルボニル基(-C(S)-)によりアミド化することができるものとする。

式VIにおけるD<sup>5</sup>、D<sup>6</sup>、D<sup>7</sup>、D<sup>8</sup>及びD<sup>9</sup>

- 55 -

がヒドロカルビルである場合、これらの基はアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリル、アラルキル若しくは被素環式基とすことができ、これらはアミド-アミンの製造につき記述される条件下で反応混合物の任意の成分に対し実質的に不活性な基で置換することもできる。この種の置換基はヒドロキシ、ハロゲン(たとえばCl、F、Br、I、Br)、-SH及びアルキルオフを包含する。D<sup>5</sup>~D<sup>9</sup>の1種若しくはそれ以上がアルキルである場合、この種のアルキル基は直鎖若しくは分枝鎖とすことができ、一般に1~20個、好ましくは1~10個、特に好ましくは1~4個の炭素原子を有する。この種のアルキル基の例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどである。D<sup>5</sup>~D<sup>9</sup>の1種若しくはそれ以上がアリールである場合、このアリール基は一般に6~10個の炭素原子を有する(たとえばフェニル、ナフチル)。

- 56 -

D<sup>5</sup>~D<sup>9</sup>の1種若しくはそれ以上がアルカリルである場合、このアルカリル基は一般に約7~20個の炭素原子、好ましくは7~12個の炭素原子を有する。この種のアルカリル基の例はトリル、m-エチルフェニル、o-エチルトリル及びm-ヘキシルトリルである。D<sup>5</sup>~D<sup>9</sup>の1種若しくはそれ以上がアラルキルである場合、このアリール成分が一般にフェニル又は(O<sub>1</sub>~O<sub>6</sub>)アルキル置換フェノールよりなり、かつアルキル成分は一般に1~12個、好ましくは1~8個の炭素原子を有する。この種のアラルキル基の例はベンジル、o-エチルベンジル及び4-イソブチルベンジルである。D<sup>5</sup>~D<sup>9</sup>の1種若しくはそれ以上がシクロアルキルである場合、このシクロアルキル基は一般に3~12個、好ましくは3~8個の炭素原子を有する。この種のシクロアルキル基の例はシクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシル、シクロオクテル及びシクロドデシルである。D<sup>5</sup>~D<sup>9</sup>の1種若しくはそれ以上が被素環式基である場合、この被素環式基は一般に少なく

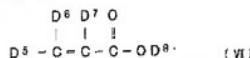
- 57 -

-871-

- 58 -

とも1箇の6~12箇の環を有する化合物となり、1箇若しくはそれ以上の環炭素原子が酸素若しくは窒素により置換される。この種の複素環式基の例はフリル、ピラニル、ピリジル、ビペリジル、ジオキサニル、テトラヒドロフリル、ピラニル及び1,4-オキサジニルである。

ここで用いるα, βエチレン系不飽和カルボキシル化合物は次式:



【式中、D<sup>5</sup>、D<sup>6</sup>、D<sup>7</sup> 及びD<sup>8</sup>は同一若しくは異なるものであって水素又は置換若しくは未置換の上記ヒドロカルビルである】

を有する。この種の式VIを有するα, βエチレン系不飽和カルボキシル化合物の例はアクリル酸、メタクリル酸、並びにアクリル酸及びメタクリル酸、2-アブテン酸、2-ヘキセン酸、2-デセン酸、3-メチル-2-アブテン酸、3-メチル-2-アブテン酸、3-フェニル-2-プロパン酸、

- 59 -

くは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである】

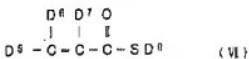
を有する。この種の式VIIを有するα, β-エチレン系不飽和カルボン酸チオエステルの例はメチルメルカブト2-アブチノエート、エチルメルカブト2-ヘキセノエート、イソプロピルメルカブト2-デセノエート、フェニルメルカブト2-ベンチノエート、ターピチルメルカブト2-プロパンエート、オクタデシルメルカブト2-アブチノエート、ドデシルメルカブト2-デセノエート、シクロアロビルメルカブト2-3-ジメチル-2-アブチノエート、メチルメルカブト3-フェニル-2-アブチノエート、メチルメルカブト2-アブチノエート、メチルメルカブト2-メチル-2-アブチノエートなどである。

ここで用いるα, βエチレン系不飽和カルボキシアミド化合物は、次式:



3-シクロヘキシル-2-アブテン酸、2-メチル-2-アブテン酸、2-プロピル-2-プロパン酸、2-イソブロピル-2-ヘキセン酸、2,3-ジメチル-2-アブチノエート、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ベンテン酸、2-プロパン酸のメチル、エチル、イソプロピル、ノーブチル及びイソブチルエステル、2-プロパン酸メチル、2-メチル-2-アブテン酸メチル、2-アブテン酸メチル、2-ヘキセン酸エチル、2-デセン酸イソブロピル、2-ベンテン酸フェニル、2-アブラン酸-1-アブチル、2-アブラン酸オクタデシル、2-デセン酸デシル、2,3-ジメチル-2-アブテン酸シクロプロピル、3-フェニル-2-アブラン酸メチルなどである。

ここで用いるα, βエチレン系不飽和カルボン酸チオエステル化合物は、次式:



【式中、D<sup>5</sup>、D<sup>6</sup>、D<sup>7</sup> 及びD<sup>8</sup>は同一若

- 60 -

くは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである】

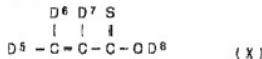
を有する。式IXを有するα, β-エチレン系不飽和カルボキシアミドの例は2-アブチニアミド、2-ヘキセンニアミド、2-デセンニアミド、3-メチル-2-アブチニアミド、3-メチル-2-アブチニアミド、3-フェニル-2-アブロパンニアミド、3-シクロヘキシル-2-アブチニアミド、2-メチル-2-アブチニアミド、2-プロピル-2-アブロパンニアミド、2-イソブロピル-2-ヘキセンニアミド、2,3-ジメチル-2-アブチニアミド、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ベンテンニアミド、N-メチル-2-アブチニアミド、N,N-ジエチル-2-ヘキセンニアミド、N-イソブロピル-2-デセンニアミド、N-フェニル-2-ベンテンニアミド、N-エーブチル-2-アブロパンニアミド、N,N-ジグドデシル-2-デセンニアミド、N-シクロプロピル-2,3-ジメチル-2-アブチニア

- 61 -

- 62 -

ミド、N-メチル 3-フェニル-2-プロベンアミド、2-プロベンアミド、2-メチル-2-プロベンアミド、2-エチル-2-プロベンアミドなどである。

ここで用いるな、 $\beta$ -エチレン系不飽和チオカルボン酸化合物は、次式：



[式中、 $\text{D}^5$ 、 $\text{D}^6$ 、 $\text{D}^7$  及び  $\text{D}^8$  は同一若しくは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである]

を有する。式Xを有するな、 $\beta$ -エチレン系不飽和チオカルボン酸化合物の例は

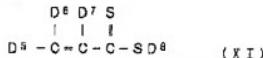
2-アーテンチオン酸、2-ヘキセンチオン酸、2-デセントチオン酸、3-メチル-2-アーテンチオン酸、3-フェニル-2-プロベンチオン酸、3-シクロヘキシル-2-アーテンチオン酸、2-メチル-2-アーテンチオン酸、2-ブロビル-2-ブロベンチオ

若しくは未置換ヒドロカルビルである】を有する。式Xのな、 $\beta$ -エチレン系不飽和チオカルボン酸及び酸エステルの例は、

2-ブテンチオン酸、2-ヘキセンジチオン酸、2-デセントチオン酸、3-メチル-2-ヘアーテンチオン酸、3-メチル-2-ブテンチオン酸、3-フェニル-2-ブロベンジチオン酸、3-シクロヘキシル-2-アーテンチオン酸、2-メチル-2-アーテンチオン酸、2-ブロビル-2-ブロベンジチオン酸、2-イソブロビル-2-ヘキセンジチオン酸、2-3-ジメチル-2-アーテンチオン酸、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-バントンチオン酸、2-ブロベンジチオン酸メチル、2-ヘキセンシチオン酸エチル、2-デセントチオン酸イソブロビル、2-バントンチオン酸フェニル、2-アーテンチオン酸オキシアミド、2-ブロベンジチオアミド、3-シクロヘキシル-2-アーテンチオン酸、2-メチル-2-アーテンチオン酸メチル、2-ブロベンジチオン酸メチル、2-ヘキセンシチオン酸エチル、2-デセントチオン酸イソブロビル、2-バントンチオン酸フェニル、2-アーテンチオン酸オキシアミド、2-ブロベンジチオアミド、3-シクロヘキシル-2-アーテンチオアミド、2-メチル-2-アーテンチオアミド、2-ブロビル-2-ブロベンジチオアミド、2-イソブロビル

酸、2-イソブロビル-2-ヘキセンチオン酸、2-3-ジメチル-2-アーテンチオン酸、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-バントンチオン酸、2-ブロベンジチオン酸メチル、2-メチル-2-ブロベンチオン酸メチル、2-ブテンチオン酸メチル、2-ヘキセンチオン酸エチル、2-デセントチオン酸イソブロビル、2-バントンチオン酸フェニル、2-アーテンチオン酸ヒドロカルビル、2-ブロベンチオン酸オカタデシル、2-デセントチオン酸ジアシル、2-3-ジメチル-2-アーテンチオン酸ジクロプロピル、3-フェニル-2-ブロベンチオン酸メチルなどである。

本発明で用いるな、 $\beta$ -エチレン系不飽和チオカルボン酸及び酸エステル化合物は、次式：



[式中、 $\text{D}^5$ 、 $\text{D}^6$ 、 $\text{D}^7$  及び  $\text{D}^8$  は同一若しくは異なるものであって水素又は上記の置換者

3-ジメチル-2-アーテンチオン酸シクロプロピル、3-フェニル-2-ブロベンジチオン酸メチルなどである。

ここで用いるな、 $\beta$ -エチレン系不飽和チオカルボキシアミド化合物は、次式：



[式中、 $\text{D}^5$ 、 $\text{D}^6$ 、 $\text{D}^7$ 、 $\text{D}^8$  及び  $\text{D}^9$  は同一若しくは異なるものであって水素又は上記の置換若しくは未置換ヒドロカルビルである】を有する。式XIIIのな、 $\beta$ -エチレン系不飽和チオカルボキシアミドの例は、  
2-ブテンチオアミド、2-ヘキセンチオアミド、2-デセントチオアミド、3-メチル-2-アーテンチオアミド、3-フェニル-2-ブロベンチオアミド、3-シクロヘキシル-2-アーテンチオアミド、2-メチル-2-アーテンチオアミド、2-ブロベンジチオアミド、2-ヘキセンシチオアミド、2-デセントチオアミド、2-アーテンチオアミド、2-ブロベンジチオアミド、2-メチル-2-アーテンチオアミド、2-ブロビル-2-ブロベンジチオアミド、2-イソブロビル

-2-ヘキセンチオアミド、2, 3-ジメチル-2-アブテンチオアミド、3-シクロヘキシリ-2-メチル-2-ベンテンチオアミド、N-メチル-2-ブテンチオアミド、N, N-ジエチル-2-ヘキセンチオアミド、N-イソプロピル-2-デセンチオアミド、N-フェニル-2-ベンテンチオアミド、N-マークチル-2-ブロベンチオアミド、N-オクタデシル-2-ブロベンチオアミド、N, N-ジメチル-2-デセンチオアミド、N-シクニプロピル-2, 3-ジメチル-2-アブテンチオアミド、N-メチル-3-フェニル-2-ブロベンチオアミド、2-ブロベンチオアミド、2-メチル-2-ブロベンチオアミド、2-エチル-2-ブロベンチオアミドなどである。

本発明によりポリアミンと反応させる好適化合物はアクリル酸及び(低級アルキル)置換アクリル酸の低級アルキルエステルである。この種の好適化合物の構造は、式：



[式中、 $\text{O}^{\beta}$  は水素又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、たとえばメチルであり、かつ  $\text{O}^{\alpha}$  は水素又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基であってアミド基を生成するよう除去しうる基であり、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、セオブチル、マークチル、アリール、ヘキシルなどである]

の化合物である。柱過剰において、これら化合物は、たとえばアクリル酸メチル若しくはエチル、メタクリル酸メチル若しくはエチルなどのアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルである。

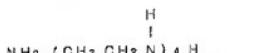
選択された  $\alpha$ 、 $\beta$  不飽和化合物が  $\text{X}$  を構成とする式VIIの化合物からなる場合、得られるポリアミンとの反応生成物は少なくとも1個のアミド結合 ( $-\text{C}(=\text{O})\text{N}^{\beta}<$ ) を有し、かつこの種の物質をここでは「アミドーアミン」と称する。同様に、選択された式VIIIの  $\alpha$ 、 $\beta$  不飽和化合物が  $\text{X}$  を構成

する化合物からなる場合、得られるポリアミンとの反応生成物はチオアミド結合 ( $-\text{C}(\text{S})\text{N}^{\beta}<$ ) を有し、これら物質をここでは「チオアミドーアミン」と称する。便宜上、以下の説明はアミドーアミンの製造及び使用に向けられるが、この説明はチオアミドーアミンにも適用しうることが了解されよう。

生成されるアミドーアミンの種類は反応条件と共に変化する。たとえば、線状性の高いアミドーアミンは実質的に当モル量の不飽和反応体の存在は、実質的に当モル量の反応体を用いる際に得られるよりも興奮度の高いアミドーアミンを生成する傾向を有する。経済的若しくはその他の理由から過剰のアミンを用いて架橋したアミドーアミンを所望する場合は、一般に少なくとも約10%、たとえば10~300%若しくはそれ以上(たとえば25~200%)のモル過剰のエチレン系不飽和反応体を使用する。より効率的な架橋には、過剰のカルボ

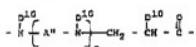
キシル化物質を使用するのが好適である。何故なら、一種完全な反応が実現するからである。たとえば、10~50%のような約10~100%若しくはそれ以上のモル過剰、好ましくは30~50%過剰のカルボキシル化物質、或いはそれより過剰も所望も応じて使用することができる。

要するに他の諸因子を考慮しなければ、当モル量の反応体は、より線状性の大きいアミドーアミンを生成する傾向を示すのに對し、式VIIの反応体の過剰量はより無構度の高いアミドーアミンを生成する傾向を有する。ポリアミンが意想である産(すなわち分子におけるアミノ基の個数が多い程)、無機の統計的確率が大となる。何故なら、たとえばテトラアルキレンベンタミン、たとえば式：



を有するテトラエチレンベンタミンはエチレンジアミンよりも不安定な水素を有するからである。このように生成されたこれらアミドーアミン

ダクトは、アミド基とアミノ基との両者を有する。その最も簡単な具体例において、これらは次の構造式(XIV)：



[式中、 $\text{D}^{\text{II}}$  は同一若しくは異なるものであつてよく、水素又はたとえば炭化水素基のような置換基、たとえばアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールなどとすることができ、かつ  $\text{A}''$  はポリアミンの一部であつて、たとえばアリール、シクロアルキル、アルキルなどとすることができ、さらには  $\text{n}_4$  はたとえば 1~10若しくはそれ以上の整数である]

の記号によって示すことができる。

上記の単純化した式は、複数アミドアーマン重合体を示す。しかしながら、架橋した重合体も或る種の条件を用いて生成することができる。何故なら、重合体は不安定な水素を有して、これはさ

らに二重結合に付加することにより或いはカルボキシル基でアミド化することにより不飽和成分と反応しうるからである。

しかしながら、好ましくは本発明で用いるアミドアミンは相当な程度まで架橋されず、より好ましくは実質的に無状である。

好ましくは、ポリアミン反応体は 1 分子当たり少なくとも 1 個の第一アミン（より好ましくは 2~4 個の第一アミン）基を有し、かつ式 VI のポリアミンと不飽和反応体とを、式 VII の不飽和反応体 1 モルにつき約 1~10 当量より好ましくは約 2~5 当量、特に好ましくは約 3~5 当量の第一アミンの量をポリアミン反応体中に存在させて接触させること。

過剰されたポリアミンとアクリレート型化合物との反応は任意適する温度で行なわれる。反応体及び生成物の分離点までの温度を用いることができる。実際上、一般に反応は反応体をたとえは 80~90°C のような 100°C 未満にて、たとえは数時間のような遅延する時間にわたり加熱して行なわれる。

- 71 -

アクリル型エステルを用いる場合、反応の進行はアミドを生成する系のアルコールの除去により判定することができる。

初期の反応の際にアルコールは、たとえはメタノール若しくはエタノールのような低沸点のアルコールの場合には、100°C 未満で極めて容易に除去される。反応が進む系は温度を上昇させて反応を完結させ、かつ温度を反応の終り段に 150°C まで持続することができる。アルコールの除去は、一般ににはヤアルコールが発生しなくなるまで持続される反応の進行及び反応を判定する便利な方法である。アルコールの除去に基づき、一般に収率は化学量論的である。より過量な反応の場合、少なくとも 95% の収率が一般に得られる。

同様に、式 VIII のエチレン系不飽和カルボン酸チオエステルの反応は付添の H<sub>2</sub>S と化合物（たとえは D<sup>II</sup> が水素であれば H<sub>2</sub>S）を副生物として発生し、かつ式 IX のエチレン系不飽和カルボキシアミドの反応は対応の HND<sup>II</sup>（D<sup>II</sup>）化合物（たとえは D<sup>II</sup> 及び D<sup>III</sup> がそれぞれ水素であれば

- 72 -

アンモニア）を副生物として発生することが了第されよう。

アミンは、5~95 当量量のジカルボン酸化合物を含有する溶液を約 100~200°C、好ましくは 125~175°C まで一般に 1~10 時間、たとえは 2~6 時間にわたり恒温槽の水が除去されるまで加熱することにより、ジカルボン酸化合物（たとえはアルケニル無水コハク酸）と容易に反応する。加熱は、アミド及び酯でなく单ロイミド又はイミドとアミドとの混合物の生成を促進するよう行なわれる。ここに説明したジカルボン酸化合物とアミン及びその他の求核性反応体の当量との反応比は、反応体及び形成する結合の種類に応じて相当に変化することができる。一般に、求核性反応体（たとえはアミン）1 当量当り 0.1~1.0 モル、好ましくは約 0.2~0.6 モル（たとえは 0.4~0.6 モル）のジカルボン酸成分の含有量（たとえはグラフト化された環状マレイン酸含有量）を用いる。たとえは、約 0.6 モルのベンタミン（2 個の第一アミン）基と 5 当量の塩素を 1 分子当たりに有する）

- 73 -

-875-

- 74 -

を使用して、アミドとイミドとの置換物に変換するが好適であり、1モルのオレフィンを1.6モルの無水コハク酸基をオレフィン1モル当たりに付加するのに充分な無水マレイン酸と反応させて生成させ、すなわち好ましくはベンタミンはアミンの1當量当量当量で約0.4モル(すなわち1.6/[0.8×5]モル)の無水コハク酸成分を生成するのに充分な量で使用される。

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(THAM)は、英國特許第984,409号公報に教示されたようにアミド、イミド若しくはエステル型の酰基を形成するよう或いはたとえば英國特許第4,102,738号、第4,116,876号及び第

4,113,639号各公報に記載されたようにオキサゾリン化合物及び酰化オキサゾリン化合物を形成するよう、上記の酰基質と反応させることができる。

アダクトは上記の長鎖炭化水素酰基質ジカルボン酸物質から、及びたとえば一価及び多価アルコール若しくは芳香族化合物(たとえばフェノール及

びナフタルなど)から脱離されたエステルとすることができる。多価アルコールが最も好適なヒドロキシ化合物である。使用しうる過するポリオール化合物は約100個までの炭素原子と約2~約10個のヒドロキシル基とを有する脂肪族多価アルコールを包含する。これらアルコールは弱酸及び化学組成において全く多様とすることが可能、たとえばこれらは置換若しくは未置換、立体障害若しくは末端商、分枝構造若しくは直鎖などとするとことが所望に応じてできる。典型的なアルコールはたとえばエチレンギリコール、ブロビレンギリコール、トリメチレンギリコール、アテレンギリコールのようなアルキレンギリコール、並びにたとえばタウレンギリコール、トリエチレンギリコール、テトラエチレンギリコール、ジアブロビレンギリコール、トリブロビレンギリコール、ジアブチレンギリコール、トリアブチレンギリコールのようなポリグリコール、さらにアルオレン基が2~約8個の炭素原子を有する他のアルキレンギリコール及びポリアルキレンギリコールである。他の有

用な多価アルコールはグリセリン、グリセリンのモノメチルエーテル、ベンタエリスルトル、ジベンタエリスルトル、トリベンタエリスルトル、9, 10-ジヒドロキシステアリン酸、9, 10-ジヒドロキシステアリン酸のエチルエスチル、3-クロル-1, 2-ブロパンジオール、1, 2-ブタジオール、1, 4-ブタジオール、2, 3-ヘキサンジオール、ビナコール、テトラニドロキサンタン、エリストル、アラビトール、ソルビトール、マニトール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-(2-ヒドロキシエチル)-シクロヘキサン、1, 4-ジヒドロキシ-2-ニトロプロパン、1, 4-ジ(2-ヒドロキシエチル)-ベンゼン、炭水化物、たとえばグルコース、ラムノース、マンノース、グリセロアルデヒド及びガラクトースなど、アミノアルコール、たとえばジー(2-ヒドロキシエチル)アミン、トリ(3-ヒドロキシプロピル)アミン、N, N-ジー(ヒドロキシエチル)エチレンジ

アミン、アリルアルコールとステレンとの共重合体、N-メトキ-2-(2-ヒドロキシエチル)グリシン、及びそれと低級一価及び多価脂肪族アルコールとのエステルなどを包含する。

官能基アルコールの群には、たとえばポリ酸化エチレン復元単位のようなエーテル基を有するアルカンポリオール、並びに少なくとも3個のヒドロキシル基を有し、その少なくとも1個が8~約30個の炭素原子を有したモノカルボン酸(たとえばオクタノ酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノレン酸、ドデカン酸若しくはトル酸(油酸))エステル化されている多価アルコールである。この群の部分エステル化された多価アルコールの例はソルビトールのモノオレエート、グリセリンのモノオレエート、グリセリンのモノステアレート、ソルビトールのジステアレート及びエリストルのジデカノエートである。

エステル含有アダクトの好適種類は、20個までの炭素原子を有する脂肪族アルコール、特に3~15個の炭素原子を有するものから成されたもの

である。この種のアルコールはグリセリン、エリスリトール、ベンタエリスルートール、ジベンタエリスルートール、トリベンタエリスルートール、グルコン酸、グリセロアルデヒド、グルコース、アラビノース、1、7-ヘプタンジオール、2、4-ヘプタンジオール、1、2、3-ヘキサントリオール、1、2、4-ヘキサントリオール、1、2、3-ブタントリオール、1、2、4-ブタントリオール、ニニン酸、2、2、6、6-テトラキシ(ヒドロキシメチル)ヘキシクロヘキサノール、1、10-デカダオール、ジギタロースなどを包含する。少なくとも3種のヒドロキシル基と15個までの炭素原子とを有する脂肪族アルコールから作成されたエステルが特に好適である。

本発明で出現物質として使用されるエステルアダクトを作成するのに特に好適な種類の多価アルコールは3~15個、特に3~6個の炭素原子と少なくとも3種のヒドロキシル基とを有する多価アル

カノールである。この種のアルコールは上記に特定したアルコールで暗示され、かつグリセリン、エリスリトール、ベンタエリスルートール、マニトール、ソルビトール、1、2、3-ヘキサントリオール及びテトラヒドロキシベンタノンなどを代表とする。

エステルアダクトはコハク酸のジエステル若しくは酸性エステル、すなわち部分エステル化コハク酸；並びに部分エステル化された多価アルコール若しくはフェノール、すなわち脂肪族アルコール若しくはフェノール性ヒドロキシル基を有するエステルとすることができます。上記エステルの混合物も本発明の範囲内に包含される。

エステルアダクトは、たとえば米国特許第3,381,022号公報に示されたよう数種の公知方法の1つで製造することができます。さらにエステルアダクトを、ここに説明した莢素含有アダクトと同様に酸化化することもできる。

上記長鎖炭化水素置換ジカルボン酸物質と反応させてアダクトを生成しうるヒドロキシアンは、

2-アミノ-2-メチル-1-アプロパノール、  
D-(β-ヒドロキシルエチル)-アニリン、  
2-アミノ-1-アプロパノール、3-アミノ-1-アプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1、3-ブロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1、3-ブロバンジオール、N-(β-ヒドロキシプロビル)-N'-(β-アミノエチル)ビペラジン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(トリスマチルオールメタンとして知られる)、2-アミノ-1-アプロノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、β-(β-ヒドロキシエトキシ)-エチルアミンなどを包含する。これら若しくは両様なアミンの混合物も使用することができる。ヒドロカルビル置換されたジカルボン酸若しくは無水物と反応させるのに適した求核性反応体に関する上記説明はアミン、アルコール及び混合アミン及びヒドロキシ含有の反応性官能基を有する化合物、すなわちアミノ-アルコールを包含する。

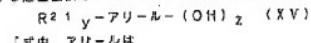
本発明において莢素含有分散剤として有用な

ものは上記群(A-2)のアダクトであって、莢素含有ポリアミンが長鎖脂肪族化水素に直接結合したもの(たとえば参考のために開示全体をここに引用する米国特許第3,275,354号及び第3,585,804号に示されている)であり、ここでハロゲン化炭化水素におけるハロゲン基は各種のアルキレンポリアミンで置換する。

本発明における莢素含有分散剤の他の種類は上記群(A-3)のアダクトであって、マンニッヒ塗膜若しくはマンニッヒ結合生成物を包含し、これらは当業界で知られている。この種のマンニッヒ結合生成物(A-3)は一般に、約1モルの高分子量ヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化水素(たとえば700若しくはそれ以上の数平均分子量を有する)を約1~2.5モルのアルデヒド(たとえばホルムアルデヒド若しくはバラホルムアルデヒド)及び約0.5~2モルのポリアルキシンポリアミンと組合させて製造され、たとえば米国特許第3,442,808号、第3,540,228号及び第3,798,165号(その開示全体をここに参考のため

引用する)に開示されている。この種のマンニッヒ縮合生成物(A-3)はフェノール基における長鎖の高分子量炭化水素を含有することができ、或いはこの種の炭化水素を含有する化合物と反応させることもでき、たとえば前記米国特許第3,442,808号公報に示されたようなポリアルケニル無水コハク酸である。

マンニッヒ縮合生成物(A-3)の製造に使用する適宜置換されたヒドロキシ芳香族化合物は式:



を示し、ここでyは1若しくは2であり、  
R<sup>21</sup>は長鎖炭化水素であり、R<sup>21</sup>は1～約3個の炭素原子若しくはたとえば異素若しくは  
塩素基のようなハロゲン基を有する置換炭化水素基であり、yは1～2の整数であり、XはO

- 83 -

本発明で使用するため考えられる代表的なヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、限定しないが、2-ポリプロピレンフェノール、3-ポリプロピレンフェノール、4-ポリプロピレンフェノール、2-ポリブチレンフェノール、2-ポリイソブチレンフェノール、2-ポリイソアチレンフェノール、4-ポリイソブチレン-2-クロルフェノール、4-ポリイソアチレン-2-メチルフェノールなどを包含する。

適するヒドロカルビル置換されたポリヒドロキシ芳香族化合物はポリオレフィンカントール、ポリオレフィンジアルシンノール及びポリオレフィンハイドロキノン、たとえば4-ポリイソアチレン-1、2-ジヒドロキシベンゼン、3-ポリプロピレン-1、2-ジヒドロキシベンゼン、5-ポリプロピレン-1、3-ジヒドロキシベンゼン、4-ポリアミレン-1、3-ジヒドロキシベンゼンなどを包含する。

適するヒドロカルビル置換されたナフトールは1-ポリイソブチレン-5-ヒドロキシナフタレ

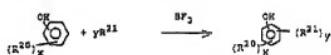
～2の総数であり、かつては1～2の総数である】

を有するような化合物を包含する。

この種のアリール基の例はフェニレン、ビフェニレン、ナフチレンなどである。

長鎖炭化水素R<sup>21</sup>置換基は、反応体A-1を生成させる際に有用なオレフィン置換体につき上記したようなオレフィン置換体である。

ヒドロキシ芳香族化合物をオレフィン置換体で置換する方法は当業界で知られており、かつてのように示すことができる(反応式1):



【式中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、y及びxは上記の意味を有し、かつBF<sub>3</sub>はアルキル化用触媒である】  
この種の方法は、たとえば米国特許第3,539,633号及び第3,849,229号各公報に記載され、その開示を参考のためここに引用する。

- 84 -

ン、1-ポリプロピレン-3-ヒドロキシナフタレンなどを包含する。

本発明で使用するマンニッヒ縮合生成物(A-3)を生成させる際に使用するのに好適な長鎖ヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物は式:



【式中、R<sup>22</sup>は50～300個の炭素原子を有するヒドロカルビル、好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>(たとえばC<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>)モノ-やオレフィンから調導されたポリオレフィンである】

により示すことができる。

マンニッヒ缩合(A-3)及び(A-4)の製造に使用しうるアルデヒド物質は、式:



【式中、R<sup>23</sup>は水素又は1～4個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基である】

により示される。適するアルデヒドの例はホルム

- 85 -

-878-

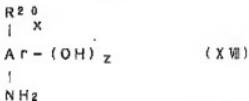
- 86 -

アルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどを包含する。用いられるポリアミン物質は反応体A-1の製造に適するとして上記したようなアミン類を包含する。

本発明に有用である莢素含有分散剤の他の種類は上記群(A-4)のアダクトであって、当衆群で知られているようなマンニカビ堿基アミノフェノール型総合生成物を包含する。この種のマンニカビ総合生成物(A-4)は、一般に約1モルの長鎖炭化水素置換モノマー及びジーカルボン酸若しくはその無水物を約1モルのアミン置換されたヒドロキシ芳香族化合物(たとえばアミノフェノール)と反応させて製造され、前記芳香族化合物はさらにハロゲンー若しくはヒドロカルビル置換して長鎖炭化水素置換フミドー若しくはイミドー会員のフェノール中間アダクト【一般に700若しくはそれ以上の数平均分子量を有する】を生成させることもでき、さらにはモル副産の長鎖炭化水素置換アミドー若しくはイミドー含有のフェノール中間アダクトを約1~2.5モルのホルムアル

デヒド及び約0.5~2モルのポリアミン(たとえばポリアルキレンポリアミン)と結合させる。

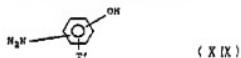
マンニカビ堿基生成物(A-1)の製造に使用される還元ヒドロカルビル置換されたヒドロキシ芳香族化合物は、式:



【式中、Ar、R<sup>2</sup>O、X及びzは上記の意味を有する】

を有するような化合物を包含する。

本発明に使用するマンニカビ堿基生成物(A-4)を生成させる際に使用するには好適なN-(ヒドロキシアリール)アミン反応体は、式:



- 87 -

【式中、T'は水素、1~3価炭素原子を有するアルキル基、又はたとえば塩素基若しくは臭素基のようなハロゲン基である】  
のアミノフェノールである。

選するアミノフェノールは2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-クロロフェノール、4-アミノ-3-ブロモフェノール及び4-アミノ-3-エチルフェノールを包含する。

選するアミノ置換されたポリヒドロキシアリールはアミノカテコール、アミノレゾルシノール及びアミノハイドロキノン、たとえば4-アミノ-1、2-ジヒドロキベンゼン、3-アミノ-1、2-ジヒドロキベンゼン、5-アミノ-1、3-ジヒドロキベンゼン、4-アミノ-1、3-ジヒドロキベンゼン、2-アミノ-1、4-ジヒドロキベンゼン、3-アミノ-1、4-ジヒドロキベンゼンなどである。

選するアミノオクトールは1-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン、1-アミノ-3-ヒドロキシナフタレンなどを包含する。

アミン置換された芳香族化合物と反応させて反応体A-4の形態におけるアミド若しくはイミド中間体を製造するのに有用な長鎖ヒドロカルビル置換されたモノー若しくはジーカルボン酸又はその無水物は、反応体A-1を製造する際に有用な上記のものを包含する。この場合、選択されかつアミン置換された芳香族の釣鈎アダクトを、上記マンニカビ堿基反応につきアルデヒド及びアミンと反応させることができる。アルデヒド及びアミンは、反応体A-3物質の生成に有用であるとして上記した任意のものを包含する。

本発明の一好適面において、分散剤アダクトA-4は、オレフィン風化体置換されたモノー若しくはジーカルボン酸物質をN-(ヒドロキシアリールアミン)物質と反応させて第二基若しくは第三基素原子に結合したカルボニル基を有する少なくとも1個の基を持ったカルボニルアミノ物質を

- 89 -

- 90 -

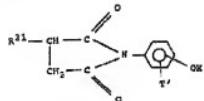
生成されることにより製造される。アミド基において、カルボニルアミノ物質は1個若しくは2個の $-C(O)-NH-$ 基を有することができ、またイミド型においてカルボニルアミノ物質は $-C(O)-N-C(O)-$ 基を有する。したがって、カルボニルアミノ物質は $N-(ヒドロキシアリール)$ 亜合体置換されたジカルボン酸アミド、 $N-(ヒドロキシアリール)$ 電荷体置換されたジカルボン酸アミド、 $N-(ヒドロキシアリール)$ 一重合体置換されたモノカルボン酸モノアミド、 $N-(ビドロキシアリール)$ 一重合体置換されたジカルボン酸モノアミド又はその混合物を包含する。

一般に、オレフィン亜合体置換されたモノアミド若しくはジカルボン酸物質(たとえばオレフィン亜合体置換された無水コハク酸)及び $N-(ヒドロキシアリール)$ アミン(たとえばD-アミノフェノール)の量は、約1當量のジカルボン酸若しくは無水物成分又はモノカルボン酸成分を1當量のアミン成分当たりに与えるのに有効な量であって、

- 91 -

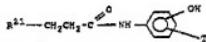
と $N-(ヒドロキシアリール)$ アミンとの所定量を合し、かつ深られた該化合物を高められた濃度にて溶剤バージ下で溶剤の不存在下に加熱することにより製造される。

得られた $N-(ヒドロキシアリール)$ 亜合体置換イミドは、式(XX)：



[式中、T' は上記の意味を有し、かつR<sup>21</sup>も上記の意味を有する]

のスクシニンイミドにより示すことができる。同様に、オレフィン亜合体置換されたモノカルボン酸物質を使用する場合、得られる $N-(ヒドロキシアリール)$ 亜合体置換されたアミドは、式(XXI)：



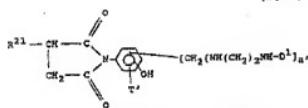
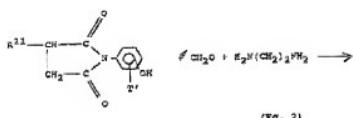
[式中、T' 及びR<sup>21</sup> は上記の意味を有する]のプロピオンアミドにより示すことができる。

第2工程において、カルボニルアミノ中間体をたとえば多官能性アミンのようなアミン化合物(又はアミン化合物の混合物)及びアルデヒド(たとえばホルムアルデヒド)とマンニッヒ塩基反応にて反応させる。一般に、これら反応体を混合し、かつ高められた濃度にて反応が完結するまで反応させる。この反応は溶剤の存在下かつ曼ニッヒ塩基分散剤に有効な溶剤である所定量の試薬の存在下に行なうことができる。この第2工程は、上記 $N-(ヒドロキシフェニル)$ 亜合体スクシニンイミド中間体とパラホルムアルデヒドとエチレンジアミンとの間に下式にしたがうマンニッヒ塩基反応により示すことができる：

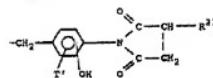
- 93 -

-880-

- 94 -



[式中、a' は 1 若しくは 2 の整数であり、  
R21 及び T' は上記の意味を有し、かつ D1  
は H 又は 基；

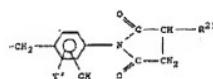


であり、ここで R21 及び T' は上記の意味を  
有する]。

- 95 -

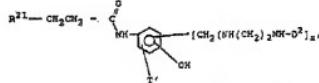
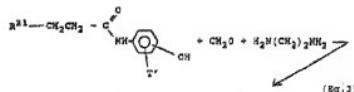
であり、ここで R21 及び T' は上記の意味を  
有する]。

一般に、1 モルのカルボニルーアミノ物質（たとえば N-（ヒドロキシアリール）亜合体スキンイミド若しくはアミド中間体）と 2 モルのアルデヒド及び 1 モルのアミンとの反応は、一般に K-アミンと K-基により架橋された 2 種の成分を含む生成物の形成を促進し、ここで「a」K 成分はアルデヒドから誘導され（たとえば CH2O からの -CH2-）、さらには「アミン」成分はアミン反応体（たとえばポリアルキシンボリアミン）から誘導される二価のビス-N 末端アミノ基である。この種の生成物は上記反応式 2 及び 3 によって示され、ここで a' は 1 であり、D1 は成分：

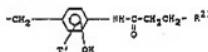


- 97 -

両端に、この第 2 工序は、上記 N-（ヒドロキシフェニル）亜合体アクリルアミド中間体とバラホルムアルデヒドとエチレンジアミンとの間の下式にしたがうマンニッカビ脱水反応により示すこともできる：

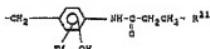


[式中、a' は 1 若しくは 2 の整数であり、  
R21 及び T' は上記の意味を有し、かつ D2  
は H 又は 基；



- 96 -

であり、かつ D2 は成分：



であり、ここで T' 及び R21 は上記の意味を  
有する]。

同様にして、ほぼ当モル量のカルボニルーアミノ物質とアルデヒドとアミン反応体との反応は、反応式 2 及び 3 により示される生成物の形成を促進し、ここで「a」は 1 であり、かつ D1 及び D2 はそれぞれ H であり、また 1 モルのカルボニルーアミノ物質を 2 モルのアルデヒド及び 2 モルのアミン反応体との反応は反応式 2 及び 3 で示される生成物の過大量の生成を可能にし、ここで「a」は 2 であり、かつ D1 及び D2 はそれぞれ H である。

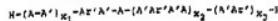
反応体 A-4 を製造する際、各種の反応体を反応させる順序は、たとえば N-ヒドロキシアリールを最初に混合し、かアミン物質及びアルデ

- 96 -

ヒドとマンニッキ酸基反応にて反応させることによりアミノメチルヒドロキシアリールアミン物質を生成させるよう改変することができる。次いで、導られた中間体アダクトをオレフィン重合体置換されたモノー若しくはジーカルボン酸物質と反応させて、所望の分散剤を生成させる。本発明のこの特徴で行なわれる反応の順序は、第一マンニッキヒドロキシアリールアミン物質及びモノー若しくはジーカルボン酸物質のカルボキシン成分と反応させうる第一及び第二窒素原子のため、各種の分散剤異性体の生成をもたらす傾向がある。

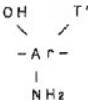
N-ヒドロキシアリールアミンヒドロキシアリールアミン反応体及びアルデヒドとの反応により生成されるマンニッキヒドロキシアリールアダクトA-4は、次のものより組成される少なくとも1種の化合物を包含する：

(a) 構造式 (XXII) :



[式中、 $x_1$  は 0 若しくは 1 であり、 $x_2$  は 0

~ 8 の整数であり、 $x_3$  は 0 若しくは 1 であり、A はアミン反応体から誘導される二価のビス-N末端アミノ基であって 2~80 倍 (好ましくは 2~40 倍) の炭素原子と 1~12 個 (好ましくは 3~13 個) の窒素原子とを有するアミン基からなり、さらに A' は基-C(=T')- からなり、ここで T' は H 又は 1~9 個の炭素原子を有するアルキルであって対応のアルデヒド反応体から誘導され、A'' は成分 (XXIII) :



かうなり、ここで T' 及び A'' は本発明に用いる N-ヒドロキシアリールアミンにつき上記した意味を有する] のアダクト；及び

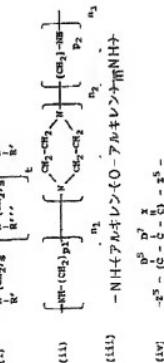
(b) 構造式 (XXIV) :



[式中、 $a'$ 、 $T'$ 、 $A'$ 、 $A$  及び  $A \cap$  は上記の意味を有する]

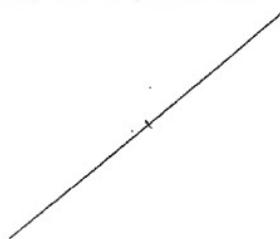
のアダクト。上記式 XXII の好適アダクトは、 $x_1$  が 0 であり、 $x_2$  が 1~3 であり、かつ  $x_3$  が 1 であるもの、特に好ましくは  $T'$  は H 又は 1~3 個の炭素原子を有するアルキルであり、かつ  $A \cap$  がフェニレンであるものである。式 XXIV の好適アダクトは、 $A \cap$  をフェニレンとするものである。

好ましくは、「A」二価アミノ基は末端-NH 一基を包含し、これは式 (XXV) の各構造によつて示唆される：

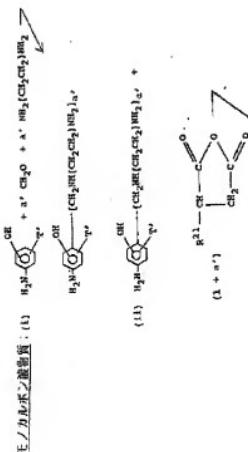


〔式中、Z<sup>5</sup> は上記(XXV) (i)、(ii)  
及び(iii) よりなる群から選択される少なくとも  
一異からなり、ここでR'、R''、「t」及び「s」  
は式Iにつき上記した意味を有し、D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>、  
n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> 及びn<sub>3</sub> は式IIにつき上記した意味を  
有し、「アルキレン」及び「m」は式IVにつき上  
記した意味を有し、かつD<sup>5</sup>、D<sup>7</sup> 及びXは式VI  
につき上記した意味を有する〕。

構造XXIVのアダクトの例を下記の表Aに示す：



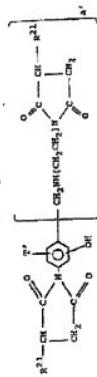
開示の目的で本発明のこの特徴は、次の反応式により示すことができる（ここでR<sup>2</sup>1、T'及びR<sup>2</sup>2は上記の意味を有する）：



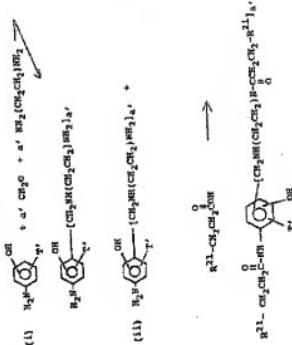
- 109 -

-884-

- 110 -



ジカルボン酸物質：



- 106 -

反応体A-4を製造する1具体例においては、まず最初にポリイソブチレン系水コハク酸をアミノフェノールと反応させて中間生成物を生成することにより製造されたポリイソブチレン置換ビドロキシアリールスルクサンイミドからなるカルボニルアミノ物質をホルムアルデヒド及びポリ(エチレンアミン)の混合物とマンニッキ堿基反応にて上記したように反応させて、反応体A-4アダクトを生成させる。他の具体例においては、アミノフェノールをまず最初にホルムアルデヒド及びポリ(エチレンアミン)の混合物とマンニッキ堿基反応にて上記したように反応させて1~3回(ポリアミノ)メチル置換アミノビドロキシアリール基を1分子当たりに有する中間物質を生成させ、次いでこの中間物をポリイソブチレン水コハク酸と反応させてマンニッキ堿基A-4アダクトを生成させる。マンニッキ堿基A-4アダクトの好選択性は、重合体をホルムアルデヒド及びポリエチレンアミン(たとえばテトラエチレンアミン、ベンタエチレンヘキサミン)、ポリオキ

シエチレン及びポリオキシプロピレンアミン（たとえばポリオキシプロピレンジアミン）並びにその組合せと縮合させて生成されるものである。1種の特に好適な分散剤組合せは、〔a'〕混合体置換された無水コハク酸若しくはアロビオン酸と〔b'〕アミノフェノールと〔c'〕ホルムアルデヒドと〔d'〕少なくとも1種の〔d'-1〕ポリオキシアルキレンポリアミン（たとえばポリオキシプロピレンジアミン）及び〔d'-2〕ポリアルキレンポリアミン（たとえばポリエチレンジアミン及びテトラエチレンベンタミン）との1:1～8:1:0.1～10、好ましくは1:2～6:1:1～4の〔a'〕:〔b'〕:〔c'〕:〔d'〕のモル比における組合せを含み、ここで〔a'〕:〔d'-1〕:〔d'-2〕のモル比は1:0～5:0～5、好ましくは1:0～4:1～4である。

特に好ましくは、アルデヒドがホルムアルデヒド（またはその他のホルムアルデヒドを発生する物質）からなり、かつアミンがジーアミン（たとえばポリアルキレンポリアミン）からなる

場合、これらホルムアルデヒド及びジーアミンはヒドロキシリール基の添加〔a〕モル当量当たり約2〔0～1〕モルのホルムアルデヒド及び約〔0～1〕モルのジーアミンの量で使用される。

この窒素含有分散剤は、さらに米国特許第3,087,936号及び第3,234,025号（参考のためにここに引用する）に一致して示されたように縮合によって処理することもできる。これは、還元されたアシル窒素分散剤を濃化銀、ハロゲン化銀、銀誠及び銀酸のエスチルよりなる群から選択される銀系化合物により前記アシル化窒素化合物の各1モルにつき約0.1摩子比の銀系から前記アシル化窒素化合物の窒素の各摩子比につき約20摩子比の銀系までの量で処理することにより容易に達成される。一般に、本発明の組合せの分散剤は、濃化銀アシル窒素化合物の全重量に対し約0.05～2.0摩子%、たとえば0.05～0.7摩子%の銀系を含有する。淡水された銀系化合物（主として(HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>）として生成物中に存在すると思

### - 111 -

われる銀系は、分散剤イミド及びジミドに対しアミン組（たとえば前記ジミドのメタ銀酸）として結合すると想われる。

過度は、約0.05～4摩子%、たとえば1～3摩子%（前記アシル窒素化合物の窒素に対し）の銀系化合物（一般に前記アシル窒素化合物にスラリーとして添加される）、好ましくは銀誠を添加し、かつ搅拌しながら約135～190℃（たとえば140～70℃）にて1～5時間にわたり加熱し、次いで前記温度範囲で窒素ストリッピングすることにより容易に行なわれる。或いは、銀系処理は、銀誠をジカルボン酸生成質とアミンとの熱応反応物に添加しながら水を蒸去して行なうこともできる。

本発明の好適具休例において、本発明で用いる分散剤は上記群（A-1）の窒素含有アダクトであり、すなわちヒドロカルビル置換されたモノ-若しくは二カルボン酸生成物質（若しくは無水物）から構成されがつポリアミンと反応させたものである。この後の特に好適なアダクトは、

### - 112 -

無水コハク酸若しくはアロビオン酸で置換されたつポリエチレンアミン（たとえばテラエチレンベンタミン、ベンタエチレンヘキサン）、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンアミン（たとえばポリオキシプロピレンジアミン）、トリスメチロールアミノエタン及びその組合せと反応させたポリソイプチレンから選択されるものである。

本発明における成分Aとして有用な無機分散剤の他の好適群は、〔a〕ポリオレフィン1分子当たり1.05～1.25、好ましくは1.08～1.20（たとえば1.10～1.20）当量のジカルボン酸生成用の成分（好ましくは無水物成分）により置換された1,500～5,000の数平均分子量を有するポリオレフィンと上記アミン、アルコール、アミノアルコール及びその混合物のいずれかからなる第一求核性反応体との反応生成物からなる第一分散剤；及び〔b〕1.2～2.0、好ましくは1.3～1.8、たとえば1.4～1.7個のジカルボン酸生成用の成分（好ましくは無水物）は無

### - 113 -

### - 114 -

物成分)によりポリオレフィン1分子につき脱離された700~1150の数平均分子量を有する第2ポリオレフィンと上記アミン、アルコール、アミノーフルコール及びその混合物のいずれかからなる第二求核性反応体との反応生成物からなる第二分散剤が構成される分散剤添加混合物であり、ここでa:bの重量比は約0.1:1~10:1である。これら分散剤混合物は一般に、約10~90重量%の分散剤(a)と約90~10重量%の分散剤(b)とを含み、好ましくは約15~70重量%の分散剤(a)と約85~30重量%の分散剤(b)とを含み、より好適には約40~80重量%の分散剤(a)と約20~60重量%の分散剤(b)とを含み、これらは各活性成分(たとえば希硫酸、硫酸若しくは宋反応ポリアルキレンを除く)として計算される。好ましくは、分散剤(a)と分散剤(b)との重量比は約0.2:1~2.5:1、より好ましくは約0.25:1~1.5:1の範囲である。

これら分散剤混合物は向上したディーゼル性能を付与すると共に、2種の量に製造された

分散剤成分の官能基程度及び分子量を調節することにより優秀な粘度特性を示す。これら分散剤混 合物において、高密度の官能基は低分子量分散剤混 分に局在しがちの程度の官能基は高分子量成分に局在し、分散剤分子全体にわたってランダム分配されない。分散剤混合物については本出願人による1987年9月9日付け出願の米国特許出願第95,056号に記載されており、その開示全文を参考のためここに引用する。

#### 成分B

有用な潤滑防止剤は油溶性のフェノール化合物、油溶性の環状有機化合物、油溶性のアミン潤滑防止剤、油溶性の有機酸塗脂、油溶性の有機堿塗脂、油溶性の有機酸塗脂及びその混合物を包含する。好ましくは、この種の潤滑防止剤は金属性フリー(すなわち硫化鉄分を含まない)であり、したがって特に好適には無灰分である(ASTM D 874により測定して1重量%SASH以下の潤滑化灰分値を有する)。

油溶性フェノール化合物の例はアルキル化モノフェノール、アルキル化ハイドロキノン、ヒドロキシル化オジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、ベンジル化合物、アシルアミノフェノール、並びにビンディングドフェノール置換アルカン酸のエステル及びアミドである。

#### フェノール基化潤滑防止剤の例

1. アルキル化モノフェノール
2. 6-ジ-*t*-アブチル-4-メチルフェノール；  
2. 6-ジ-*t*-アブチル-4-アチルフェノール；  
2-*t*-アブチル-4-6-メチルフェノール；  
2. 6-ジ-*t*-アブチル-4-エチルフェノール；  
2. 6-ジ-*t*-アブチル-4-*n*-アブチルフェノール；  
2. 6-ジ-1-アブチル-4-イソアブチルフェノール；  
2. 6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール；  
2-(*o*-メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール；  
2. 6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール；  
2. 6-トリシクロヘキシルフェノール；  
2. 6-*t*-アブチル-4-メトキシメチルフェノール；

#### 6-*t*-アブチルフェノール。

2. アルキル化ハイドロキノン
3. 6-ジ-*t*-アブチル-4-メチルフェノール；  
2. 5-ジ-*t*-アブチルハイドロキノン；  
2. 5-ジ-*t*-アミルハイドロキノン；  
2. 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール；

#### 3. ヒドロキシル化オジフェニルエーテル

2. 2'-チオビス(6-*t*-アブチル-4-メチルフェノール)；  
2. 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)；  
4. 4'-チオビス(6-*t*-アブチル-3-メチルフェノール)；  
4. 4'-チオビス(6-*t*-アブチル-2-メチルフェノール)；

#### 4. アルキリデンビスフェノール

2. 2'-メチレンビス(6-*t*-アブチル-4-メチルフェノール)；  
2. 2'-メチレンビス(6-*t*-アブチル-4-エチルフェノール)；  
2. 2'-メチレンビス【4-メチル-6-(*o*-メチルシクロヘキシル)フェノール】；

2. 2' -メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)；2, 2' -メチレンビス(6-ノニル-4-メチルフェノール)；  
 2, 2' -メチレンビス(4, 6-ジ-1-アツルフェノール)；2, 2' -エチリデンビス(4, 6-ジ-1-アツルフェノール)；  
 2, 2' -エチリデンビス(6-ト-アツル-4-イソパチルフェノール)；2, 2' -メチリデンビス(6-( $\alpha$ -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール)；2, 2' -メチリデンビス[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]；4, 4' -メチレンビス(2, 6-ジ-アツルフェノール)；4, 4' -メチレンビス(6-ト-アツル-2-メチルフェノール)；  
 1, 7-ビス(5-ト-アツル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン；2, 6-ジ(3-ト-アツル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)；4-メチルフェノール；1, 1, 3-トリス(5-ト-アツル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)；3-ノ-デシメルカルナブ

- テーブル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシルエステル : 3, 5 - ジ - テーブル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエチルエキシカルシウム塩

© 2013-2014 フジテクノロジーズ

7.  $\beta$ -(3, 5-ジ-1-アチル-4-ヒドロキシフェノール)-アロビオン酸と一価若しくは多価アルコール、たとえばメタノール、オクタデカノール；1. 6-ヘキサンジオール；ネオペンチルグリコール；オクタエチレングリコール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；ベンタエチリスリトール；トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート；及びジ(ヒドロキシエチル)

トブタン：エチレンギヨールビス [3. 3-ビス (3' - ティーブチル-4' - ヒドロキシフェニル) プチレート：ジ (3 - 1 - プチル-4 - ヒドロキシ-5 - メチルフェニル) ジシクロヘンタジエン：ツ [2 - (3' - ティーブチル-2' - ヒドロキシ-5' - メチルベンゼン)] - 6 - ティーブチル-4 - メチルフェニル] テレノメタレート：

## 5. ベンジル化合物

1. 3. 5-トリス(3. 5-ジ- $\alpha$ -チル-4-ヒドロキシベンジル)-2. 4. 6-トリメチルベンゼン; ジ(3. 5-ジ- $\alpha$ -チル-4-ヒドロキシベンジル)-スルフイド; 3. 5-ジ- $\alpha$ -チル-4-ヒドロキシベンジルメタルト酢酸イソオクチルエステル; ビス(4- $\alpha$ -チル-3-ヒドロキシ-2. 6-ジメチルベンジル)ジオテレフタレート; 1. 3. 5-トリス(3. 5-ジ- $\alpha$ -チル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート; 1. 3. 5-トリス(4- $\alpha$ -チル-3-ヒドロキシ-2. 6-ジメチルベンジル)ジオテレフタレート; 3. 5-ジ- $\alpha$ -チル-4-ヒドロキシベンジル。

- 120 -

### ル) 酸脂ジアミドとのエスター

B、B- { -5- テーブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル } アロビオン酸と一価若しくは多価アルコール、たとえばメタノール、オクタメタノール、1、6-ヘキサンジオール、オオバオウルグリコール、チオエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシナステート、及びジ(ヒドロキシエチル)縮合アミドとのエステル。

9.  $\beta$ -(3, 5-ジ- $\tau$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アロビオン酸のアミド、たとえば、N, N'-ジ- $\tau$ (3, 5-ジ- $\tau$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアロビオニル)ヘキサメチレンジアミン; N, N'-ジ- $\tau$ (3, 5-ジ- $\tau$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアロビオニル)トリメチレンジアミン; N, N'-ジ- $\tau$ (3, 5-ジ- $\tau$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアロビオニル)

- 121 -

—887—

- 122 -

ビオニル)ヒドラジン。

本発明の組成物には広範な種類の酸化有機化合物を成分(B)として用いることができ、一般にこれらは合物は式(XXVII) :



[式中、Sは硫黄を示し、 $\times_4$ は1~約10の数値を有する整数であり、 $R_3 O$ 及び $R_3 I$ は同一若しくは異なる有機基とすることができる]によって示すことができる。有機基は炭化水素基又はアルキル、アリール、アラカルキ、アルカリール、アルカゾエート、チアゾール、イミダゾール、ホスホロチオエトナート、 $\beta$ -ケトアルキル基などを有する置換炭化水素基とることができる。実質的な炭化水素基は、たとえばハロゲン、アミノ、ヒドロキシル、メルカブト、アルコキシ、アリルオキシ、チオ、ニトロ、スルホン基、カルボン酸、カルボン酸エステルなどの他の置換基を有することである。

本発明の組成物に成分(B)として有用である酸化組成物の特定種類の例は芳香族、アルキル基

しくはアルケニルスルトイド及びポリスルフィド、酸化オレフィン、硫化カルボン酸エステル、硫化エステルオレフィン、転化油及びその混合物を包含する。この種の酸性硫化組成物の製造は当業界で記載されており、かつ米国特許第4,612,128号をこの種の製造の顯示につき全般的にここに引用し、さらに反応体及び触媒（若しくは促進剤）の種類及び量、温度、並びに他の工場条件、さらには生成物の精製及び回収技術（たとえば脱色、旋達及びその他の固形及び不純物の除去工程）も記載されている。

本発明に用いられる酸化有機化合物は芳香族及びアルキルスルフィド、たとえばジベンジルスルフィド、ジキシリルスルフィド、ジセチルスルフィド、ジパラフィンワックススルフィド、並びにポリスルフィド、熱分界ワックス石油スルフィドなどすることができる。

本発明の組成物に有用であるジアルケニルスルフィドの例は米国特許第2,446,072号公報に記載されている。この種のスルフィドの例は6、6'

ジオキシス(5-メチル-1-イソネン)、2-ブチニルモノスルフィド及びジスルフィド、並びに2-メチル-2-ブチニルモノスルフィド及びジスルフィドを包含する。

本発明の組成物に成分(B)として有用である硫化ガシルフィンは、オレフィン（好ましくは3~6個の烷基原子を有する）若しくはそれから導導される低分子量ボリオレフィンと、たとえば硫黄、一酸化硫黄及び（又は）二酸化硫黄、炭化水素などの硫黄含有化合物との反応により製造された硫化オレフィンを包含する。イソブテン、プロピレン及びその二重体、三重体及び四重体、並びにその複合物が特に好適なオレフィン性化合物である。これらは合物のうち、イソブチレンおよびジイソブチレンが特に望ましい。何故なら、その入手性が容易であり、かつ特に高い硫黄含有化合物をそこから作成しうるからである。

本発明の組成物に用いられる硫化有機化合物は、硫油、ラード油、脂肪族アルコールと脂肪族若しくは脂肪族カルボン酸）とから導導されるカルボ

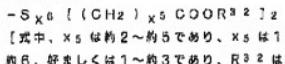
ン酸エステル（たとえばオレイン酸ミリスチル及びオレイン酸オレイル）、既得子油、合成の酸脂子油混換物及び合成の不飽和エステル若しくはグリセライドを包含する天然若しくは合成油を処理して製造しうる硫化油とすることができる。

本発明の組成物に有用である硫化脂肪酸エステルは硫黄、一酸化硫黄及び（又は）二酸化硫黄を不飽和脂肪酸エステルで高められた濃度にて処理することにより製造することができる。典型的なエステルは、たとえばパルミトレン酸、オレイン酸、リシノレイン酸、ベトロセリン酸、バセニン酸、リノール酸、リノレン酸、オレオステアリン酸、リカニン酸などのC<sub>8</sub>~C<sub>24</sub>不飽和脂肪酸のC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルエステルを包含する。この種の混合不飽和脂肪酸エステルから作成される硫化脂肪酸エステルは動物脂肪及び植物油、たとえばトール油、亜麻仁油、オリーブ油、ヒマシ油、落花生油、菜種油、魚油、猪油などから得られ、これらも有用である。硫化しうる脂肪酸エステルの特徴例はトール酸ラウリル、オレイン酸メチル、

オレイン酸エチル、オレイン酸ラウリル、オレイノ酸セチル、リノレイン酸セチル、リシノレイン酸ラウリル、オレオリメレート、オレオステアレート及びアルキルグリセライドを包含する。

本発明の組成物に成分(B)として使用しうる他の種類の有機酸共存化合物は、オレフィンモノカルボン酸の硫化脂肪族エステルを包含する。たとえば1~30個の炭素原子を有する脂肪族フルコールを用いて、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、2、4-ヘンタジエン酸などのモノカルボン酸又はマルチ酸、マレイン酸、ムコン酸などをエスチル化することができる。これらエステルの硫化は元素硫黄、一塩化鉄及び(又は)ニ氫化鉄を用いて行なわれる。

本発明の組成物に用いうる他の種類の硫化有機化合物はジエステルスルフィドであって、次の一般式(XVII)：



- 127 -

・アダクトと反応させて製造することができる。  
好ましくは硫化剤は硫黄である。

ディールス・アドラー・アダクトは当業界で確知された種類の化合物であって、ディールス・アドラー反応のジエン合成により製造される。この種の化合物に関する從来技術の要約はA. S. オニスシェンコにより文部省 [Russian monograph、「Dienoyl Sintez」、Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR(1963)] に見られる。[この文獻はし、マンデルにより英語訳として A. S. オニスシェンコ「ジエン合成」、N. Y. ダニエル・デイビー・アンド・カンパニー社 (1984) として翻訳されている] (ここに引用するこれら文獻を本明細書中に参考のため引用する)。

本発明に使用される硫化組成物(成分(B))は、少なくとも1種の硫化テルペングリセラード又は少なくとも1種のテルペンドと少なくとも1種の他のオレフィン系化合物とかなる混合物を硫化して作成される組成物となることができる。

本明細書で用いる「テルペングリセラード」という用

語は、たとえばターベンチン、松油及びジベンテン類に含有されるような実験式C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>を有する各種の異性体テルペングリセラード水素、並びに各種の合成及び天然の液体含有誘導体を包含することを意味する。一般に、これら各種の化合物の混合物を、特にたとえば松油及びターベンチンのような天然物質を使用する場合に用いる。たとえば過熱水蒸気での溶媒材の分離蒸留により得られる松油は、たとえばターテルビネオール、β-テルビネオール、α-フェンコール、カンファー、ボルネオール/イソボルネオール、フェンコン、エストラゴール、ジヒドロカーテルビネオール、アネソール及びその他のモノテルペングリセラードのテルペングリセラードの混合物からなっている。上記混合物における各種成分の特定比及び量は、特定の原料及び精製の程度に依存する。松油新生成物の群は、ハーキュリース・インコーポレーテッド社から市販されている。一般にハーキュリース・インコーポレーテッド社から入手しうるテルペングリセラードとして知られた松油製品が、本発明に使用する

を特徴とする。R<sup>3</sup>基は、油に対する本発明の組成物の溶解度を維持するのに充分な大きさの直鎖若しくは分枝鎖の基とすることができます。典型的なジエステルはオクタルカン酸、たとえばアロビオン酸、ブタン酸、ベンタノン酸及びヘキサン酸のアチル、アミル、ヘキシル、ヘアチル、オクチル、ノニル、デシル、トリデシル、ミリスチル、ベンタデシル、セチル、ヘアデシル、ステアリル、ラウリル及びエイコシカルジエステルを包含する。ジエステルスルフィドのうち、特定例は3, 3'-チオジアロビオン酸ラウリルである。

他の好適具活性において、硫化有機化合物(成分(B))は、少なくとも1種のジエノフィルと少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとのディールス・アドラー・アダクトである特定種類の調式若しくは二液式オレフィンから調製される。硫化されたディールス・アドラー・アダクトは、各類の硫化剤を下記に充分説明するディールス・アドラー

- 128 -

語は、たとえばターベンチン、松油及びジベンテン類に含有されるような実験式C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>を有する各種の異性体テルペングリセラード水素、並びに各種の合成及び天然の液体含有誘導体を包含することを意味する。一般に、これら各種の化合物の混合物を、特にたとえば松油及びターベンチンのような天然物質を使用する場合に用いる。たとえば過熱水蒸気での溶媒材の分離蒸留により得られる松油は、たとえばターテルビネオール、β-テルビネオール、α-フェンコール、カンファー、ボルネオール/イソボルネオール、フェンコン、エストラゴール、ジヒドロカーテルビネオール、アネソール及びその他のモノテルペングリセラードのテルペングリセラードの混合物からなっている。上記混合物における各種成分の特定比及び量は、特定の原料及び精製の程度に依存する。松油新生成物の群は、ハーキュリース・インコーポレーテッド社から市販されている。一般にハーキュリース・インコーポレーテッド社から入手しうるテルペングリセラードとして知られた松油製品が、本発明に使用する

- 129 -

-889-

- 130 -

硬化生成物の製造に特に有用であることが判明した。この種の製品の例は約95~97%の $\alpha$ -テルビネオール、すなわち95.3%の第三級アルコールを典型的に含有する高純度の第三級テルビンアルコールを含有する $\alpha$ -テルビネオール；テルバンハイドレートの脂水により得られる異性体テルビネオールの混合物であって約56~35重量%の $\alpha$ -テルビネオールと15~20%の $\beta$ -テルビネオールと18~20%の他の第三級テルビンアルコールとを含有する異性体テルビネオールの混合物としてのテルビネオール318アライムを包含する。さらに、有用な松脂製品の他の混合物及び種類がヤルモール302、ヘルコ・バイイン、オイル、ヤルモール302W、ヤルモールF及びヤルモール66のような名称でハーキュリース社から入手することができる。

本発明の組成物に用いるテルバン化合物は硬化テルバン化合物、テルバン化合物の硬化混合物、又は少なくとも1種のテルバン化合物と少なくとも1種の硬化テルバン化合物との混合物とするこ

とができる。硬化テルバン化合物は、テルバン化合物を硫黄、ハロゲン化銀又は硫黄若しくは二硫化鉄と硬化水素との混合物で硬化して製造することができ、これにつき以下詳細に説明する。さらに、各層のテルバン化合物の硬化につき從来技術に記載されている。たとえば、塗油の硬化は米国特許第2,012,445号公報に記載されている。

テルバン化合物と混合しうる他のオレフィン系化合物は、たとえば前記のような数種の任意のオレフィン系化合物とすることができます。

テルバンと組合せて使用される他のオレフィンは不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、その混合物、又はこれと上記オレフィンとの混合物とすることもできる。ここに用いる「脂肪酸」という用語は、天然の植物若しくは動物油脂の加水分解によって得ることができる酸を意味する。一般に、これらの脂肪酸は16~20個の炭素原子を有し、かつ飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸との混合物である。一般に、天然の植物若しくは動物油脂に含有される不飽和脂肪酸は1個若しくはそれ以上の二重結合

を有することができ、この種の酸はバルミトレン酸、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸及びエルシント酸を含むする。

不飽和脂肪酸は、たとえば天然の動物及び植物油、たとえばラード油、トール油、椰子油、大豆油、緑茶油、ヒマワリ種子油若しくは小麦胚芽油から得られるような酸の混合物で構成することができる。トール油はロジン酸（主としてアビアチノ酸）と不飽和脂肪酸（主としてオレイン酸及びリノレン酸）との混合物である。トール油は木村バルブを製造するための調味料における調味料である。

特に好適な不飽和脂肪酸エステルは脂肪酸、すなわち天然の上記脂肪酸とグリセリンとのエステル及び同様な構造の合成エステルである。天然酸の不飽和を有する脂肪の例は、たとえばニート・フット、オイル、グード油、テボット脂肪、ビーフタロウなどの動物脂肪を含むする。天然植物油の例は練豆油、コーン油、ケシの実油、セフラワ油、ゴマ油、大豆油、ヒマワリ種油、種油及び小

麦胚芽油を含むする。

同様に有用である脂肪酸エステルは、上記種類の脂肪酸オレフィン系酸類、たとえばオレイン酸、リノレン酸、リノール酸及びベヘン酸からアルコール及びポリオールとの反応により製造することができる。上記酸と反応させうる脂肪酸アルコールの例は一級アルコール、たとえばメタノール、エタノール、ヘキソロバノール、イソプロパノール、ブタノールなど、並びに多価アルコール、たとえばエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、トリメチレンジグリコール、ネオベンチルグリコール、グリセリンなどを含むする。

本発明の組成物を製造する際にテルバン化合物と共に用いられる他のオレフィン化合物は、前記オレフィン化合物の硬化調滑体を包含する。たとえば、オレフィンは任意の1種若しくはそれ以上の上記オレフィン系化合物、その硬化調滑体、又は前記オレフィン系化合物と硬化調滑体との混合物とすることができます。硬化調滑体は、たとえば硫黄、ハロゲン化銀又は硫黄若しくは二硫化鉄

既と碳化水素との混合物のような複化剤を用いて当業界で知られた方法により製造することができる。

成分（B）として有用なアミン酰化防止剤の例はフェニル置換及びフェニレン置換されたアミン、N-ニトロフェニルヒドロキシルアミン、イソイソドリノン化合物、ホスフィノジチオアンモニビニカルボキシレートアダクト、ホスホジチオエステル、アルデヒド反応生成物、ホスホジチオアンモニビニカルボキシレート、テレフタル酸のシリルエステル、ビス-1、3-アルキルアミノ-2-プロパンール、アンスラニルアミド化合物、アンスラニル酸エステル、グーメルスチレン化芳香族アミン、芳香族アミンと置換ベンゾフェノン、アミノグアニジン、過酸化物処理されたフェノチアジン、N-置換フェノチアジン、及びトリアジン、3-第三アルキル置換されたフェノチアジン、アルキル化フェニルアミン、4-アルキルフェニル-1-アルキル-2-ナフチルアミン、ジベンズアゼビン化合物、弗羅化芳香族

アミン、アルキル化ボリヒドロキシベンゼノイド化合物、置換インダン、ジメチルオタデシルホスホネート-アリルイミノジアルカノール共益合体及び置換ベンゾジアゾボロールである。

#### アミン酰化防止剤の例

N, N'-ジイソプロピル-ρ-フェニレンジアミン；N, N'-s-εc-アブチル-ρ-フェニレンジアミン；N, N'-ビス(1, 4-ジメチルベンチル)-ρ-フェニレンジアミン；N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルベンチル)-ρ-フェニレンジアミン；N, N'-ビス(1-メチルヘプチル)-ρ-フェニレンジアミン；N, N'-ジフェニル-ρ-フェニレンジアミン；N, N'-エグ(ナフチル-2)-ρ-フェニレンジアミン；N-イソプロピル-N'-フェニル-ρ-フェニレンジアミン；N-(1, 3-ジメチルアリル)N'-フェニル-ρ-フェニレンジアミン；N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-ρ-フェニレンジアミン；N-シクロヘキシル-N'-フェニル-ρ-フェニレンジアミ

- 135 -

- 136 -

ン；4-(ρ-トルテンスルホンアミド)ジフェニルアミン；N, N'-ジメチル-N, N'-ジ-s-εc-アブチル-ρ-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン；4-イソプロポキシジフェニルアミン；N-フェニル-1-ナフチルアミン；N-フェニル-2-ナフチルアミン；オクチル化ジフェニルアミン；4-ヒドロキシアルミニフェニル；4-アブチリルアミノフェノール；4-ノナノイルアミノフェノール；4-ドデカノイルアミノフェノール；4-オクタデカノイルアミノフェノール；ジ(4-メトキシフェニル)アミン；2, 6-ジ-1-アブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール；2, 4'-ジアミノジフェニルメタン；2, 4'-ジアミノジフェニルメタン；N, N, N', N'-ジトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン；1, 2-ジ[(2-メチルフェニル)アミノ]エタン；1, 2-ジ(フェニルアミノ)アロバン；(ロトリル)ビグアニド；ジ[4-(1', 3'-ジメチルブチル)フェニル]アミン；4-オクチル化N-フェニル-

1-ナフチルアミン；並びにモノ-及びジ-アルキル化1-アブチル-1-オクチルジフェニルアミンの混合物。

脂溶性の有機酸被覆、炭酸塩及び亞硫酸塩は、アルキル-及びアリール-（及び混成アルキル、アリール）-置換脂肪酸、アルキル-及びアリール-（及び混成アルキル、アリール）-置換炭酸塩、アルキル-及びアリール-（及び混成アルキル、アリール）-置換亞硫酸塩、並びにアルキル-及びアリール-（及び混成アルキル、アリール）-置換ジオブ酸塩、たとえばO, O, S-トリアルキル置換ジオブスフェート、O, O, S-トリアリールジオブスフェート、及びアルキル基とアリール基とにより組合置換されたO, O, S-トリアリールジオブスフェート及びジオブスフェート、ホスホロヂオニルスルフィド、ホスファン酸のアミン塩及びキノンホスフェートを含むする。

本発明の組成物において成分（B）として好適

- 137 -

- 138 -

なものは、液化油止剤としての少なくとも1種の液化アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物である。液化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物及びその製造方法は当業界で知られており、かつたとえば米国特許（これらを参考のためにここに引用する）第 2,139,768号、第 2,198,828号、第 2,230,542号、第 2,836,565号、第 3,285,854号、第 3,536,166号、第 3,844,956号、第 3,951,830号及び第 4,115,287号各公報に開示されている。

一般に、液化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物をたとえば元素硫黄、ハロゲン化鉛（たとえば一塩化鉛若しくは二塩化鉛）、液化水素と二塩化鉛との混合物などの液化剤と反応させて生成することができる。ガラス軟化剤は硫酸及びハロゲン化鉛、特に液化鉛であり、二塩化鉛（ $\text{S}\text{C} \& \text{L}_2$ ）が特に好適である。

成分（B）を製造すべく液化されるアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、一般に少なくとも

1個のヒドロキシ基（たとえば1～3個のヒドロキシ基）と少なくとも1個のアルキル基（たとえば1～3個アルキル基）とを同一の芳香族環に結合して有する化合物である。通常、アルキル基は約3～100個、好ましくは約6～20個の炭素原子を有する。アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物はアルキルレゾルシノール、ハイドロキノン及びカテコールにより例示されるように2個以上のヒドロキシ基を有することができ、あるいは2個以上のアルキル基を有することもできるが、一般にこれはそれぞれ1個のみを含有する。アルキル基とヒドロキシル基とが互いにオルト、メタ及びパラである化合物、並びにこの他の化合物の混合物も本発明の範囲内である。アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物の例はヒープロピルフェノール、イソブロピルフェノール、ヒアチルフェノール、ヒアチルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘアチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ロードデシルフェノール、（プロパン四巻体）-置換フェノール、オクタデシルフ

エノール、エイコシルフェノール、ポリブテン（分子量約1000）-置換フェノール、ロードデシルレゾルシノール及び2,4-ジ- $\alpha$ -チアチルフェノール、並びにこれらに対応するアルキル置換カテコールである。さらに、アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物とホルムアルdehyド又はたとえばトリオキサン若しくはバラホルムアルdehyドのようなホルムアルdehyド生成試薬との反応により製造しうる種類のメシン-第後続したアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物も包含される。

液化されたアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、典型的にはアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物を硬化剤と約100～250℃の範囲の温度で反応させて製造される。この反応は、たとえばトルエン、キシレン、石油ナフサ、鉛削、セロソルブなどの実質的に不活性な溶剤中に行なうことができる。硬化剤がハロゲン化鉛であり、特に希釈剤を用いない場合は、たとえば反応混合物を減圧ストリッピングしないはこれに近似のような不活性ガスを吹込むことにより、ハロゲン化水素

のような酸性物質を除去するのがしばしば好適である。硬化剤が硫酸であれば、液化された生成物に、たとえば窒素若しくは空気のような不活性ガスを吹込んで液化硫酸などを除去することがしばしば有利である。

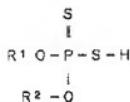
成分（B）として本発明に有用なものは、次の米国特許（これらの開示をここに参考のため全体として引用する）にも開示されている：米国特許第 3,451,185号、第 3,458,495号、第 3,470,699号、第 3,511,788号、第 3,687,846号、第 3,773,854号、第 3,850,822号、第 3,878,733号、第 3,929,654号、第 4,115,287号、第 4,138,041号、第 4,153,502号、第 4,367,152号及び第 4,737,301号。

#### 成分（C）

本発明の構成物における成分（C）は、少なくとも1種のジヒドロカルビルジオホスフェートを含む摩耗防止剤であり、ここでヒドロカルビル基は平均して少なくとも3個の炭素原子を有する。特に有用なものは少なくとも1種のジヒドロカル

ビルジオ鋼の金風呂であって、ヒドロカルビル基は平均して少なくとも3個の炭素原子を有する。

ジヒドロカルビルジオホスフートを調導し  
うる酸は、式(XXVII)：



〔式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は同一若しくは異なり、かつ上記任意の基のアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリル若しくは重複された実質的に炭化水素基であり、さらに酸におけるR<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> 酸はそれぞれ平均して少なくとも3個の炭素原子を有する〕

「實質的に炭化水素」という用語は、たとえばエーテル、エステル、ニトロ族しくはハロゲンの  
ような置換基（たとえば1～4個の置換基を有す

る）の基を意味し、しかもこの基の炭化水素特性に実質的に影響を与えないものを意味する。

過するR<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> 酸の特定期はイソブロジル、イソブチル、ノーブチル、S-O-C-アーチル、ノーキシル、ヘアチル、2-エチルヘキシル、ジイソブチル、イソオクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキリデシル、オクタデシル、アチルフェニル、O、D-ジベンチルフェニル、オクチルフェニル、ボリイソブチアン（分子量 550）- 既換フェニル、テトラブロビレン- 塩酸フェニル、B-オクチルアルチルナフチル、シクロベンチル、シクロヘキシル、フェニル、クロルフェニル、O-ジクロルフェニル、アロモフェニル、ナフチル、2-メチルシクロヘキシル、ベンジル、クロルベンジル、クロルベンチル、シクロロフェニル、ニトロフェニル、ジクロロデシル、及びキセニル基を包含する。約3～30個の炭素原子を有するアルキル基及び約6～30個の炭素原子を有するアリール基が好適である。特に好適なR<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> 酸は4～18個の炭素原子を有するアルキルで

める。

ホスホロジチオൺ酸は、五硫化鉛とアルコール若しくはフェノールとの反応により容易に得られる。この反応は、約20～200°Cの温度における4モルのアルコール若しくはフェノールと1モルの五硫化鉛との混合を含む。反応が生ずる際に、炭化水素が放出される。アルコール、フェノール若しくはその両者の混合物、たとえばCs～C<sub>8</sub>のアルカノール、C<sub>6</sub>～C<sub>8</sub>の芳香族アルコールなどの混合物も使用することができる。

本発明に有用である金風呂は第I族の金属、第II族の金属、アルミニウム、鉛、錫、ミリブデン、マンガン、コバルト及びニッケルを含有するような酸を包含する。亞鉛が好適金風呂である。液と反応させる金属性化合物の例は炭化リチウム、水銀化リチウム、炭酸リチウム、リチウムベンチレート、炭化ナトリウム、水銀化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムアロビラート、ナトリウムフェノキシド、炭化カリウム、水銀化カリウム、炭酸カリウム、カリウム

メチラート、炭化鋅、炭酸鋅、炭化マグネシウム、水銀化マグネシウム、炭酸マグネシウム、マグネシウムエチラート、マグネシウムプロピラート、マグネシウムフェノキシド、炭化カルシウム、水銀化カルシウム、炭酸カルシウム、カルシウムメチラート、カルシウムプロピラート、カルシウムベンチラート、炭化亜鉛、水銀化亜鉛、炭酸亜鉛、亜鉛プロピラート、炭化ストロンチウム、水銀化ストロンチウム、炭化カドミウム、水銀化カドミウム、炭酸カドミウム、カドミウムエチラート、炭化バリウム、水銀化バリウム、バリウム水和物、炭酸バリウム、バリウムエチラート、バリウムベンチラート、炭化アルミニウム、アルミニウムプロピラート、炭酸鉛、水銀化鉛、炭酸鉛、炭化鉛、鉛アラート、炭化コバルト、水銀化コバルト、炭酸コバルト、コバルトベンチラート、炭化ニッケル、水銀化ニッケル及び炭酸ニッケルを包含する。

幾つかの例において、或る種の成分（特にカルボン酸若しくは金属カルボン酸塩、たとえば少量の

金属防錆剤又は金属反応体と相合せて使用される  
塗膜) を混入すれば、反応を容易化させると共に  
改良された生成物をもたらす。たとえば、約 5%  
までの許容亜鉛を所要量の酸化亜鉛と相合せて使  
用すれば、ホスホロジチオ酸亜鉛の生成を容易化  
させる。

金属ホスホロジチオ酸塗の製造は当業界で廣  
知されており、多数の発明特許、たとえば米国特  
許第 3,203,181 号、第 3,397,145 号、第  
3,395,109 号及び第 3,442,804 号に記載されてお  
り、本発明に有用な有機ホスホロジチオ酸の金  
属塗の製造が記載されている限り、その顯示を參  
考のためここに引用する。

さらに、成分 (C) として有用なものはジオオ  
キ酸化合物のアミン誘導体であり、たとえば米国  
特許第 3,537,459 号公報に記載されており、その  
顯示全文を参考のためにここに引用する。

#### 混遊剤成形

潤滑油相成物、たとえば自動車トランスマッジ  
ョン液、ディーゼルエンジン(すなわち圧縮点火工

エンジン) などに適した並びに、本発明の添加剤  
を用いて製造することができる。ガソリンエンジ  
ンとディーゼルエンジンとの両者につき同じ潤滑  
油相成物を使用して万能型のクランクケース油  
も作成することができる。これらの潤滑油相成物  
は一般に数種の異なる添加剂を含有し、これら添  
加剤は相成物に必要とされる特性を与える。これ  
ら種類の添加剂には粘度指数向上剤、酸化防止剤、  
腐食阻止剤、洗浄、沈澱点低下剤、他の摩耗防止  
剤などが含まれ、ただし充分処方された油は本  
発明の低い全 SASH 要件を満たすものとする。

潤滑ディーゼル潤滑油相成物の強度に照し、10  
~80 重量%、たとえば 20~30 重量% の活性成分潤滑  
油の形態で添加剤を炭化水素油、たとえば植物潤  
滑油又は他の適する溶剤に導入する一般的な慣例  
である。一般に、これら潤滑油は最終潤滑剤、た  
とえばクランクケースモータ油を作成する際に、或  
者混合パッケージの 1 重潤滑部当り 3~100 重量部、  
たとえば 5~60 重量部の潤滑油で希釈するこ  
とができる。勿論、潤滑油の目的は各種材料の取扱を圖

めなくかつ西面でなくすると共に、最終配合物  
における溶解性は分子で容易化されることであ  
る。たとえば成分 (A) の低分子分散剤は一般に、  
たとえば潤滑油フランクションにおける 40~50 重量  
百分率物として用いられる。

本発明の成分 A、B 及び C は一組に、天然及び  
合成潤滑油及びその混合物を包含する潤滑油度の  
油からなる潤滑油ベースト・クと混合して使用  
される。

成分 A、B 及び C は、任意便利な方法で潤滑油  
中に混入することができる。たとえば、これら混  
合物は、これを油中に所定レベルのそれぞれ洗剤  
阻止剤及び摩耗防止剤の濃度にて分散させ或いは  
溶解させることにより、油に直接混ぜることが  
できる。追加潤滑油中へのこのような配合は、室  
温又は高められた温度で行なうことができる。或  
いは、成分 A、B 及び C を過する油を溶解剤及び  
ベース油と配合して潤滑油を形成させ、或いはこ  
の潤滑油を潤滑油ベースト・クと配合して潤滑  
油成物、すなわち充分処方された潤滑油相成物を

得ることができる。典型的には、この種の潤滑油  
は活性成分 (A, B, C) に基づく約 10~約 40 重量  
%、好ましくは約 20~約 35 重量% の成分 A 無灰分  
分散剤と、典型的には約 30~40 重量%、好ま  
しくは約 15~25 重量% の成分 B 酸化防止剤と、  
典型的には約 5~15 重量%、好ましくは約 7~12  
重量% の成分 C 摩耗防止剤と、典型的には約  
30~80 重量%、好ましくは約 40~60 重量% のベー  
ス油とを潤滑油相成物に対して含有する。

本発明の全量処方された潤滑油相成物は、さ  
らに (1) 0.01~約 0.6 重量% SASH、好ましくは  
約 0.1~約 0.5 重量% SASH、より好ましくは  
約 0.2~約 0.45 重量% SASH の全量基底  
分散 (SASH) 濃度、並びに (2) 約 0.01:  
1~約 0.2: 1、好ましくは約 0.02: 1~  
0.15: 1、より好ましくは約 0.03: 1~0.1:  
1 の重量% SASH 対重量% 成分 A の比を特徴と  
する。本明義範囲にて「全量基底分散」とい  
う用語は、ASTM D 874 により所定の油につき測定  
される成分の全量基底 (各の会員規格に基づく)

を意味する。

さらに、この種の充分処理された油には、成分 A (重量%<sub>A</sub>)、B (重量%<sub>B</sub>) 及び C (重量%<sub>C</sub>) の重量%濃度を選択して重量%<sub>A</sub> > (重量%<sub>B</sub> + 重量%<sub>C</sub>) となるようにし、好みしくは重量%<sub>A</sub> > 重量%<sub>B</sub> > 重量%<sub>C</sub> とする。

好みしくは、成分 C が上記ジドロカルビルジチオ酢酸の少なくとも一種の金属性からなり、かつ油が油加成分として金属含有沈析剤止剤 (たとえば過塩基性アルカリは中性アルカリ及び (又は) アルカリ土類金属スルボン酸塩、石炭酸塩、サリチル酸塩など、これらについては下記に説明する) をも含有する本発明の充分処理された油において、ジドロカルビルジチオ酢酸の金属性に基する油の金属濃化灰分値 (SASH<sub>C</sub>) と金属含有沈析剤止剤成分に基する油の全硫化灰分値の重量比 (SASH<sub>D</sub>) との比率は、SASH<sub>C</sub> : SASH<sub>D</sub> 比が約 0.5 : 1 ~ 1 : 1、好みしくは約 0.5 : 1 ~ 0.0 : 1、特に好みしくは約 0.5 : 1 ~ 0.5 : 1 となるようにする。

### - 151 -

一例のジフニルエーテル、1000~1500の分子量を有するポリブロビレンジリコールのジエチルエーテル、並びにそのモノー及びポリーカルボン酸エステル、たとえば高級エステル、混合 C<sub>8</sub> ~ C<sub>10</sub> 防歯エステル及びテトラエチレングリコールの C<sub>13</sub> オキソノクチルを例とする。

他の適する低級の合成潤滑油はジカルボン酸 (たとえばフタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、マレイイン酸、アゼライン酸、スペリン酸、セバシン酸、フルマル酸、アジビン酸、リノレン酸二価体、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸) と各種のアルコール (たとえばアルコールアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、ブロビレンジリコール) とのエステルからなっている。これらエステルの特徴はアジビン酸ジアルコール、セバシン酸ジ (2-エチルヘキシル)、フルマル酸グリコール、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジ

典型的には、成分 A、B 及び C のための潤滑油ベースストックは、過塩基性沈析剤を混入することにより過塩基性を有して潤滑油剤成形 (すなわち配合物) を形成するのに適する。

天然油は動物油及び植物油 (たとえばヒマシ油、ラード油)、液状石油及びドロファイン、溶剤油若しくは重油で選択されたバラフイン系、ナフテン系及び混合バラフイーナフテン系の植物油滑滑剤を含む。石油若しくはシェール油から得られる植物油滑滑剤の油も有用なベース油である。

濃化アルキレン化合物及び共重合体、並びに末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化などにより改変されているその構造体は、前述の種類の公知の合成潤滑油を構成する。これらは、濃化エチレン若しくは濃化プロピレンの混合により作成されるポリオキシアルキレン重合体、これらポリオキシアルキレン化合物のアルキル及びアリールエーテル (たとえば10000平均分子量を有するメチルポリソロビレンジリコールエーテル、500~1000の分子量を有するポリエチレングリコ

### - 152 -

イソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フルマル酸ジオクチル、フルマル酸ジデシル、セバシン酸ジエキシカル、リノレン酸二価体の2-エチルヘキシルエステル、並びに1モルのセバシン酸を2モルのテトラエチレングリコール及び2モルの2-エチルヘキサン酸と反応させて生成される複合エステルを包含する。

さらに、合成油として有用なエステルは C<sub>8</sub> ~ C<sub>12</sub> モノカルボン酸とポリオール及びポリオールエーテル、たとえばオベンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール及びトリベンタエリスリトールのようなポリオールエーテルとから作成されたものを包含する。

たとえばポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ-若しくはポリアリールオキシシロキサン油及びシリケート油のような珪素に基づく油が他の有効な種類の合成潤滑油を構成する。これらはテトラエチルシリケート、テトラソルボピルシリケート、テトラ-(2-エチルヘキシ

### - 153 -

### - 154 -

ル)シリケート、テトラ-(4-メチル-2-エチルヘキシン)シリケート、テトラ-(コモーブチルフェニル)シリケート、ハキサー-(4-メチル-2-ペントキン)シシロキサン、ボリ(メチル)シロキサン、及びボリ(メチルフュニル)シロキサンを包含する。泡の合成潤滑油は、潤滑油の表面活性剤エステル(たとえば潤滑剤トリクレジル、潤滑剤トリオクチル、デシルホスホン酸のジエチルエステル)及び高分子テトラヒドロフランを包含する。

米特許、特許及び再特許の歴史も本発明の潤滑油に使用することができる。米特許は、天然若しくは合成原料からさらに精製処理することなく直接得られるものである。たとえば、レトルト操作から直接得られるシェール油、蒸留から直接得られる石油、又はエスカル工場から直接得られかつさらに処理することなく使用されるエスカル油が米特許である。精製油は共精製油と同様であるが、ただしこれらは固若しくはそれ以上の精製工程でさらに過濾されて1つ若しくはそれ以上の

性質を改善したものである。この種の多くの精製技術、たとえば蒸留、溶剤抽出、重若しくは塩析抽出、選別、及びバーコレーションは當業者に公知である。再精製油は、既に使用された精製油に適用される精製油を異なるために使用されると同様な方法により得られる。この種の再精製油は再精製若しくは再処理油としても知られ、しばしば潤滑添加剤及び水分揮発生成物を除去するための技術によりさらに処理される。

本発明の新規な組成物は、V. I 向上剤と共に使用してマルチグレードのディーゼルエンジン潤滑油を生成することができる。粘度改質剤は高温度及び低温度操作性を潤滑油に付与すると共に、高温度にて比較的粘性を緩和させることができ、さらに低温度にて静音性を示す粘度若しくは流动性を示す。粘度改質剤は一般に高分子量の炭化水素混合物であってポリエステルを包含する。さらには、粘度改質剤は、たとえは分散性を付加するような他の性質若しくは機能を含ませるよう構造することもできる。これらの技術の粘度改質性

組合体は一般に103 ~ 106、好ましくは104 ~ 106、たとえば20,000~250,000の数平均分子量を有し、これはゲル通過クロマトグラフィー若しくは浸透圧法によって測定される。

当する炭化水素混合物の例は2種若しくはそれ以上のC<sub>2</sub> ~ C<sub>3</sub>の(たとえばC<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub>)オレフィンの単體よりもなる単離量合体及び共重合体を包含し、前記オレフィン類は $\alpha$ -オレフィン及び $\beta$ -オレフィンの両者を包含して直鎖、分枝鎖、脂肪族、芳香族、アルキル-芳香族、脂肪族などとすることができる。しばしば、これらはエチレンとC<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub>のオレフィンとの共重合体であり、特に好適なものはエチレンとプロピレンとの共重合体である。たとえばボリイソブチレン、O<sub>6</sub>及び高級 $\alpha$ -オレフィンの單離量合体及び共重合体、アタクチックボリアロビレン、水素化單離量合体及び共重合体、並びにステレンとたとえばイソブチレン及び(又は)アタジエンとの三元重合体及びその水素化精製油のような他の重合体も使用することができる。重合体は、たとえば亞麻、押出、醸化

若しくは熱分解により分子量を減滅することができる、また炭化して酸素を含有することもできる。好適な炭化水素混合物は15~90重量%のエチレン、好ましくは30~80重量%のエチレンと10~65重量%、好ましくは20~70重量%の1種若しくはそれ以上のC<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub>、好ましくはC<sub>3</sub> ~ C<sub>16</sub>、より好ましくはC<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub>の $\alpha$ -オレフィンとを含有するエチレン共重合体である。必須ではないが、この種の共重合体は好ましくはX及び示差示差熱電分析法により測定して25重量%以下の結晶化度を有する。エチレンとプロピレンとの共重合体が最も好適である。共重合体を形成すべく或いはエチレン及びプロピレンと組合せて使用することにより三元重合体、四元重合体などを形成すべくプロピレンの代わりに使用するのに適した他の $\alpha$ -オレフィンは1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどを包含する。さらに、たとえば4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチルペンタノン-1、4、4-ジメチル-1-ペ

ンテン、及び 6-メチルヘプテン-1など、並びにその混合物のような分枝鎖 $\alpha$ -オレフィン類も包含される。

エチレンと既記 C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub>  $\alpha$ -オレフィンと非共役ジオレフィン若しくはこれらジオレフィンの混合物との三元共合体、四元共合体なども使用することができる。一般に、非共役ジオレフィンの量に存在させるエチレンと $\gamma$ -オレフィンとの全量に対し約 0.5~20モル%、好ましくは約 1~約 7モル% の範囲である。

好適な粘度改性重合体の種類は既記特許第 4,540,753号及び第 4,804,794号公報に開示されたものであり、その開示全体をここに参考のために引用する。

さらに、崩壊-若しくはエステル-含有の高分子化合物構造向上性分散剤も包含され、これらはたとえば横グラフト化されたエチレン-ブロビレンとたとえば缩水マレイン酸のような活性單體体との共合体のような構築化共合体であって、さらにはアルコール若しくはアミン、たとえばアルキレ

ンポリアミン若しくはヒドロキシアミンと反応させることができ（たとえば米国特許第 4,089,794号、第 4,160,739号、第 4,137,185号参照）、或いはたとえばたとえば米国特許第 4,068,056号、第 4,068,058号、第 4,146,489号及び第

4,149,884号各公報に示されたような窒素化合物と反応した若しくはグラフト化したエチレンとアロビレンとの共合体も含まれる。

・ポリエステル V. 1 向上剤は一般にエチレン系不飽和 C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> モノ-及びジーカルボン酸、たとえばメタクリル酸及びアクリル酸、マレイン酸、缩水マレイン酸、マル酸などのエステルの混合体である。

使用しうる不飽和エステルの例は、少なくとも 1 個の炭素原子、好ましくは 12~20個の炭素原子を有する脂肪族酸とモノアルコールのエステルを包含し、たとえばアクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸エイコサニル、アクリル酸ドコサニル、メタクリル酸デシル、マル酸ジアミル、メタクリル酸ラウ

ル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリルなど、並びにその混合物を包含する。

他のエステルは C<sub>2</sub> ~ C<sub>2</sub> 2 前記若しくはモノカルボン酸、好ましくは飽和されたビニルアルコールエステル、たとえば酢酸ビニル、ラウリン酸ビニル、バルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニルなど、並びにその混合物を包含する。ビニルアルコールエステルと不飽和酸エステルとの共合体、たとえば酢酸ビニルとマル酸ジアルキルとの共合体も使用することができます。

これらエステルは、さらに他の不飽和單體体、たとえばオレフィン類、たとえば不飽和エステル 1 モル当たり又は不飽和酯若しくは芳環单體物 1 モル当たり 0.2~5 モルの C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> 酯若しくは芳香族オレフィンと共合せさせ、次いでエステル化することもできる。たとえば、ステレンとアルコール及びアミンでエステル化された缩水マレイン酸との共合体も知られている（たとえば米国特許第 3,702,300号参照）。

この種のエステル混合体は、結合しうる不飽和單體体とグラフト化させ、或いはエステルと共合せさせて V. 1 向上剤に分散性を付与することができる。過する不飽和單體体の例は、4~20個の炭素原子を有するものの、たとえば C<sub>2</sub> ~ C<sub>2</sub> 2 のジエチルアミノエチル（ $\beta$ -ジエチルアミノエチル）ステレンのようなアミノ基を有するエチレン系不飽和酯基を有する活性性窒素含有複素單體化合物、たとえばビニルビリジン、並びにビニルアルキルビリジン、たとえば 2-ビニル-5-エチルビリジン、2-メチル-5-ビニルビリジン、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、3-ビニルビリジン、3-メチル-5-ビニルビリジン、4-メチル-2-ビニルビリジン、4-エチル-2-ビニルビリジン及び 2-ブチル-1,5-ビニルビリジンなどを包含する。

たとえば N-ビニルビロドリン若しくは N-ビニルビペリドンのような N-ビニルラクタムも適している。

ビニルビロドリンが好適であり、かつ N-ビニ

ルビロリドン、N-(1-メチルビニル)ビロリドン、N-ビニル-5-メチルビロリドン、N-ビニル-3,3-ジメチルビロリドン、N-ビニル-5-エチルビロリドンなどを割とする。

この種の薬素-及びエステル-含有の高分子粘度指数向上分散剤は一般に、充分配合された油中に約0.05~10重量%、好ましくは約1~5重量%、より好ましくは約0.5~3重量%の濃度で用いられ、油成形物に所要の分散性を付与すべく用いられる上記成分(A) 油基分散剤の量を減少させることができ(たとえば約0.5重量%まで)。

一般に、金剛洗剤阻止剤は1種若しくはそれ以上の有機スルホン酸(一般に石油スルホン酸又は合成的に製造されたアルカリルスルホン酸)、石油ナフテン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルフェノール、アルキレン-ビスフェノール、油溶性面防歯などの堿基性(すなわち過酸化性)アルカリ土類若しくはアルカリ土類金属

適する酸は、酰化ジフェニレンチアンスレン、フェノールチオキシン、ジフェニレンスルフィド、フェノチアジン、酰化ジフェニル、ジフェニルスルフィド、ジフェニルアミン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの化合物のアルキル化脂素体をスルホン化して得ることができる。

供試としては、高堿基性的アルカリ金属及びアルカリ土類金属スルホン酸がしばしば使用される。これらは一般に、油溶性スルホン酸若しくはアルカリルスルホン酸と存在するスルホン酸の完全中和を要するよりも遅刻のアルカリ及び(又は)アルカリ土類金属化合物とからなる混合物を顯然し、次いで遅刻の金属を二價金属と反応させて所要の過堿基性を付与することにより分散された試験錯体を形成することにより製造される。典型的には、スルホン酸はアルキル置換された芳香族酰化水素、たとえば焦磷酸及び(又は)抽出により或いは芳香族酰素のアルキル化による石油の分画から得られたものであり、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェニル

(又はその混合物、たとえばC<sub>6</sub>及びM<sub>6</sub>の混合物)であり、たとえば米国特許第2,501,731号、第2,616,904号、第2,616,905号、第2,616,906号、第2,616,911号、第2,616,924号、第2,616,925号、第2,617,049号、第2,777,874号、第3,027,325号、第3,258,185号、第3,282,835号、第3,384,585号、第3,373,108号、第3,385,598号、第3,342,733号、第3,320,162号、第3,312,618号、第3,318,809号及び第3,562,159号に記載されている。開示の目的で、上記各の表示を本明細書中に、本発明に有用な錯体が記載されている限りここに参考のため引用する。石油スルホン酸塩のうち、最も有用な生成物は適する石油フラクションをスルホン化し、次いで硫酸を除去すると共に精製することにより作成されたものである。合成アルカリルスルホン酸は一般にアルキル化されたベンゼンから製造され、たとえばベンゼンとたとえばテトラブロゲン、C<sub>18</sub>~C<sub>24</sub>炭化水素化合物などの重合体とのフリーデル・クラフト反応生成物である。

ニル及びハロゲン誘導体、たとえばクロルベンゼン、クロルトルエン及びクロルナフタレンをアルキル化して得られるものである。アルキル化は脂素の存在下で行なうことができ、アルキル化剤は約3~50種以上の炭素原子を有する。たとえばハロバラフィン、バラフィンの脂素素により導られるオレフィン、エチレン、プロピレンなどから製造されるポリオレフィンも全て適している。アルカリルスルホネートは一般に約1~約70重量%若しくはそれ以上の炭素原子、好ましくは約16~約50重量の炭素原子をアルキル置換芳香族成分当りに含有する。

これらアルカリルスルホン酸を中和する際に使用してスルホン酸塩を形成しうるアルカリ及びアルカリ土類金属化合物はマグネシウム、カルシウム及びバリウム、ナトリウム、リチウム及びカリウムの酰化物及び水酰化物、アルコキシド、炭酸塩、カルボン酸塩、硫酸物、ビドロスルフィド、硫酸鉄、硫酸錫及びエーテルを包含する。それらは酰化カルシウム、水酰化カルシウム、重碳酸マグ

ネシウム及び鉛酸マグネシウムである。上記したように、アルカリ土系金属化合物は、アルカリ一ルスルホン酸の完全中和に要するよりも過剰に使用される。一般に、その量は完全中和に要する金属の化学量論量に対し約 100~220% の範囲であるが、少なくとも 125% を使用するのが好適である。

堿基性アルカリ土系金属アルカリ尔斯ルホン酸塩の種々の他の作成法も、たとえば英國特許第 3,150,085 号及び第 3,150,083 号として知られ、ここではアルコキシド-硫酸錫錯体を炭化水素溶剤-希釈液におけるアルカリ尔斯ルホネートでの加水分解によって達成される。

好適な M<sub>2</sub>スルホン酸派生物は約 250~約 400 の範囲の全堿基量を有するアルキル芳香族スルホン酸マグネシウムであり、スルホン酸マグネシウム含有量は塗料初期物中に分離されたこの配合剤系の全堿基量に対し約 25~約 32 倍量の範囲である。好適な Ca<sub>2</sub>スルホン酸派生物は約 250~約 500 の範囲の全堿基量を有するアルキル芳香族スルホン

酸カルシウムであり、スルホン酸カルシウム含有量は硫酸銅溶液中に分離されたこの配合剤系の全量に対し約 25~約 32 倍量の範囲である。

使用する錯体の構造に関する特許方法の例としては、たとえば合成されたジデシルベンゼンスルホン酸のような油溶性スルホン酸を過剰の石炭(たとえば重1当量当り10当量)及びたとえばメタノール、ヘプチルフェノール若しくはその混合物のような促進剤、及びたとえば硫酸のような調節剤と 50~150 ℃にて混合し、次いでこの塗料液を均質物が得られるまで蒸散化する。スルホン酸、カルボン酸及びその混合物の括弧は、たとえば米国特許第 3,312,818 号公報に記載されたような方法で得ることが可能である。塗料の例はスルホン酸マグネシウム、その正マグネシウム塩、過剰の堿基性マグネシウム、水、及び好ましくはさうにたとえばメタノールのようなアルコールの製造である。

スルホネートカルボキシレート複合体及びカルボキシレート複合体、すなわちたとえばスルホン

酸とカルボン酸との混合物又はカルボン酸単独をスルホン酸の代わりに使用する上記したような方法から得られるものは特に活性酸であって、少なくとも約 12 倍の錯体炭素原子を有する約 24 倍以下の中括弧炭素原子を有する第一級脂肪酸を包含する。これら酸の例は次のものを包含する: パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、リノレン酸、ドコサノン酸、ベニン酸など。開式カルボン酸も使用することができます。これらは芳香族及び脂環式酸を包含する。芳香族酸はベンゼノイド構造を有するもの(すなわちベンゼン、ナフタレンなど)及び油溶性基若しくは少なくとも約 15~18 倍の炭素原子、好ましくは約 15~約 200 倍の炭素原子を含むとして有する基を含むものである。芳香族酸の例はステアリル安息香酸、フィニルステアリン酸、モノ-若しくはポリ-ワックス酸、安息香酸若しくはナフトエ酸(ここでワックス酸は少なくとも約 18 倍の炭素原子を有する)、セチルヒドロキシ安息香酸などを包含する。再びられる脂環式酸は少なくとも約 12 倍、一般に約 30 倍ま

での炭素原子を有する。この種の酸の例は石油ナフタレン酸、セチルシクロヘキサンカルボン酸、ジ-ラウリルデカヒドロナフタレンカルボン酸、ジ-オクチルシクロヘキサンカルボン酸などである。カルボキシル基の炭素原子の一方若しくは両方が被青により交換された上記該のチオカルボン酸類も考えられる。

混合物におけるスルホン酸とカルボン酸との比は少なくとも 1:1(化学量論量)であり、かつて配 5:1(未満、好ましくは 1:1~2:1)である。

「堿基性塩」及び「堿基性塩」という用語は、スルホン酸基よりも化学量論量に多量の金属が存在する金属塩を意味するために使用される。

本明細書に使用する「錯体」という用語は、活性若しくは正金属中に存在するよりも過剰の量で金属を含む有する活性性金属塩を意味する。錯体の「錯離離」は、錯体の 1 つが選定により割定して当量となる KOH の mg 数である。塩基性塩を作成すべく一般に用いられる方法は、該の正金属塩の

塗装溶液をたとえば炭化物、水酸化物、炭酸塩、盛炭酸塩若しくは炭化物のような金属中和剤と共に50℃より高い温度で加熱し、かつ煮られた物質を通過することである。大過剰の金属性を混入せることに立てるための中和工程における「促進剤」の使用は公知であり、かつこの種の粗成物の製造に好適である。促進剤として有用な化合物の例は、たとえばフェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、硫化アルキルフェノールのようなフェノール性化合物、ホルムアルデヒドとフェノール性化合物との混合生成物、たとえばメタノール、2-アプロバノール、オクタノール、セロソルブ、カルピトール、エチシングリコール、ステアリルアルコール及びシクロヘキサノールのようなアルコール；並びにたとえばアニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェノールβ-ナフチルアミン及びテシルアミンのようなアミン類を包含する。

一般に、上記方法により得られる塗装性粗成物は、その全塗基度(TBN)がASTM法によ

り測定して約50ホモとなるまで二段化炭素で処理される。多くの場合、C<sub>6</sub>若しくはM<sub>6</sub>炭素を少しづつ追加して塗装性の生成物を形成させ、かつ各部分の後加後に脱離化するが有利である。この方法により、極めて高い金属性比(10若しくはそれ以上)を有する生成物が得られる。本明細書中に使用する「金属性比」という用語は、スルホン酸錠体におけるアルカリ土類金属の全当量数と、そこに存在するスルホン酸ニオンの当量数との比を意味する。たとえば、正硫酸の濃度は1.0の金属性比を有し、正磷酸よりも2倍過剰のカルシウムを含有するスルホン酸カルシウム錠体は2.0の金属性比を有する。一概に、過剰性の金属性洗剤成物は少なくとも約1.1、たとえば約1.1～約3.0の金属性比を有し、約2～20の金属性比が好適である。

塗装性スルホン酸錠をアンスラニル酸と反応させ、その紙に両者を約140～200℃にて加熱するがしばしば有利である。使用するアンスラニル酸の量は一概に、スルホン酸錠の10部當り約1重

量部未満、好ましくはスルホン酸錠の40～200部當り1部である。アンスラニル酸の存在は、スルホン酸錠の酸化化及び腐敗・脂防剤を向上させる。

塗装性アルカリ金属性及びアルカリ土類金属スルホン酸錠は当業界にて公知であり、かつその製造方法はたとえば米国特許第3,027,325号、第3,312,618号及び第3,335,308号のような多くの特許公報に記載されている。これら及びその他多くの特許公報に記載されたスルホン酸錠は、いずれも本発明に使用するのに適している。

金属洗剤阻止剤(たとえば塗装性C<sub>6</sub>及びM<sub>6</sub>塗)は好ましくは別々に作成され、次いで所量に応じ調節錠で混合される。一般に、この種の別々に作成した洗剤阻止剤をその製造に用いた希釈剤若しくは溶剤の存在下で混合するのが便利である。

本発明に有用な他の酸化防止剤は油溶性の網化合物を包含する。網は、油中に任意適当な油溶性の錠化合物として配合することができる。油溶性の錠化合物は、化合物が通常の配合条件下で良好

しくは液滴状パッケージに対し油溶性であることを意味する。錠化合物は第一調査若しくは第二調査錠とすることができる。網はジヒドロカルボビリヂオーフレノラジオカルボニルの形態とすることができる、ここで網はこれら化合物及び上記反応にて亞鉛と置換することができるが、1モルの被酸化第一調査若しくは第二調査を1モル若しくは2モルのジチオカルボニルとそれぞれ反応させることができる。或いは、網は合成若しくは天然カルボン酸の錠錠として添加することもできる。その例は、たとえば2-エチルヘキサン酸、ステアリン酸若しくはバルミチン酸のようなC<sub>8</sub>～C<sub>18</sub>脂肪酸を包含するが、たとえばオレイン酸のような不飽和酸又はたとえば分子量260～500のナフテン酸のような分枝鎖カルボン酸又は合成カルボン酸が、傳られるカルボン酸錠の向上した取扱い及び溶解性のため好適である。さらに、有用なものは一般式(RRN'NCS)<sub>n</sub>Cu<sub>2</sub>〔式中、nは1若しくは2であり、かつR及びR'は同一若しくは異なる1～18個、好ましくは2～12個の族錠原子を有する

ヒドロカルビル型であって、たとえばアルキル、アルケニル、アリール、アルカリル、アルカリール及び説明式基のようないまも包含する]の塗溶性ジオカルバミン樹脂である。R及びR'基として特に好適なものは2~8倍の炭素原子を有するアルキル基である。したがって、たとえばこれらのはエチル、n-ブロピル、i-ブロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、アミル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、デシル、デシル、オクタデシル、2-エチルヘキシル、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、ブロペニル、ブチニルなどとすることができる。塗溶性を有するには、一般に炭素原子の総数(すなわちR及びR')を約2以上とする。上記したようなアルカリルスルホン酸塩を包含するスルホン酸塩(すなわち塗装硬化されたアルキルフニノールの塩)、石油基及びアセチルアセトン塗膜も使用することができる。

- 175 -

透である。分散剤に関する点で上記したものうち、特に好適なものはボリソブチルコハク酸(PIBSA)である。これらの物質は塗装性としては、たとえば油墨のような溶剂中に溶解させ、かつ金属支持物質の水溶液(若しくはスラリー)の存在下に加热することができる。加熱は70~約200°Cで行なうことができる。110~140°Cの温度で完全に充分である。生成される塗膜に応じて、反応を約140°C以上の温度で長時間、たとえば5時間以上にわたって維持しなことが必要であり、さもないと思われる。

調湿化防止剤(たとえばCローパIBSA、Cローオレート又はその混合物)は一般に、重複構造若しくは複合成物に約50~500ppmの金属量で使用される。

本発明に用いる調湿化防止剤は安価であり、かつ低濃度でも有効であり、したがって製品のコストを実質的に増大させない。好むれる結果は、しばしば従来使用され、高価であつて、より高濃度にて使用される調湿化防止剤で得られる結果よりも

有用な調湿化物の例はアルケニルコハク酸若しくは無水物の銅(Cu<sup>I</sup>及び(又は)Cu<sup>II</sup>)盐である。墨自身は塗装性、中性若しくは酸性とすることができる。これらは、(a)無区分分散剤の形で上記した少なくとも1種の調湿化カルボン酸(若しくは無水物)基を有する任の物質を(b)反応性金属化合物と反応させて合成することができる。適する酸(若しくは無水物)反応性金属化合物は、たとえば第一級若しくは第二級の水酸化物、酸化物、鉛酸塩、硫酸塩及び炭酸塩、或いは塗装性炭酸塩を包含する。

本発明における金属塩の例はボリソブチルコハク酸のCu盐(以下、Cu-PIBSAと称する)、及びボリソブチルコハク酸のCu盐である。好ましくは、使用される遮光金属はその2倍量、たとえばCu<sup>2+</sup>である。好適品質は、アルケニル基が約700より大きい数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有するボリアルケニルコハク酸である。最も多くはアルケニル基は、約900~1400及び2500までのM<sub>n</sub>を有し、約900のM<sub>n</sub>が特に好

- 176 -

しあし好である。使用する量において、調湿化物質は溶剤組成物の塗り成分の性質を招きしない。

調湿化防止剤の任意の有効量を溶剤油相成物に混入するが、この量の有効量は前記溶剤油相成物に約5~500(より好ましくは10~200、さらによくは10~180、特に好ましくは20~130(たとえば90~120)ppmの調湿化溶剤組成物の重量に対し付与する調湿化防止剤の量であると考えられる。勿論、好適量は特にベーストック和油相の品質などの因子に依存する。

腐食防止剤としても知られる腐食阻止剤は、潤滑油相成物と接着する非燃金属部品の劣化を減少させる。腐食阻止剤の例はホスホスルフルリ化炭化水素及びホスホスルフルリ化炭化水素とアルカリ土類金属塩若しくは水酸化物との、好ましくはアルキル化フェノール若しくはアルキルフェノールオキスチルの存在下かつ好ましくは二級化炭化水素の存在下での反応により得られる生成物である。ホスホスルフルリ化炭化水素は、たとえばデルベン、C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>オレフィン混合物の重質石

- 177 -

-901-

- 178 -

油フラクション（たとえばポリソブチレン）のような遅する硬化水素を5~30摩氷%の量の後化物と0.5~15時間にわたり65~320°Cの範囲の温度で反応させて製造される。ホスホスルフィル化成化水素の中和は、米国特許第1,969,324号公報に教示されたように行なうことができる。

他の硬化阻害剤も成分に加えて用いることにより、所望に応じざらに試油が使用中に劣化する傾向を減少させ、これによりたとえばスラッジ及びワニス沈澱物等が金属表面間に沈澱生成物として形成するのを減少させ、さらに粘度增大をも低下させる。この種の他の硬化阻害剤は、好ましく $C_8$ ~ $C_{12}$ アルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属性（たとえばカルシウムノルフェノールスルフィド、バリウムヒオクチルフェニルスルフィドなど）を包含する。

摩擦改質剤は、適切な摩擦特性を構成物成形（たとえば自動車トラスミッション液）に付与するよう作用する。

上記引例の簡示を参考のためにここに引用する。最も好適な摩擦改質剤はグリセリンモノー及びジーオレイン酸エステル、並びにヒドロカルビル置換コハク酸若しくは無水物のコハク酸エステル又はその金属塩、及びたとえば米国特許第4,344,853号公報に記載されたようなチオビスアルカノールである。

沈澱点降下剤は、液体が旋轉し或いは注入しうる速度を低下させる。この種の降下剤は粗略されている。液体の沈澱点性を一般に最適化するこれら添加剤の典型的例は $C_8$ ~ $C_{12}$ ジアルキルマレート／酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリレート及びワックスナフタレンである。

発泡抑制剤は、ポリシリコサン型の潤滑剤、たとえばシリコーン性及びポリジメチルシリコサンによって与えることができる。

本発明に着目して有用な有機の油溶性化合物は、たとえばポリオキシアルキレングリコール及びそのエステルのような非イオン型表面活性剤、並びにたとえばアルキルスルホン酸の類のよう

適する摩擦改質剤の代表例は商標エヌステル及びアミドを示した米国特許第3,933,659号；ボリイソブチル酸水コハク酸-アミノアルカノールのモリブデン錯体を記載した米国特許第4,176,074号；二置化脂肪酸のグリセリンエステルを開示した米国特許第4,105,571号；アルカンホスホン酸酯を示した米国特許第3,779,926号；ホスホネートとオレアミドとの反応生成物を示した米国特許第3,778,375号；S-カルボキシアルキレンヒドロカルビルスルクシンイミド、S-カルボキシアルキレンヒドロカルビルスルクシン酸及びその混合物を開示した米国特許第3,852,205号；N-(ヒドロキシアルキル)-アルケニルースクナミン酸若しくはスクニンイミドを開示した米国特許第3,879,306号；ジ-(低級アルキル)ホスマイトとエボキシドとの反応生成物を開示した米国特許第3,932,290号；及びホスホスルフィル化H-（ヒドロキシアルキル）アルケニルスルシンイミドの酸化アルキレンアクトを開示した米国特許第4,028,258号に見られ

離イオン型表面活性剤を含む。この種の鉛防止性化合物は公知であり、かつ慣用手段で製造することができる。本発明の油溶性化合物は鉛防止剤加剤として有用な非イオン型表面活性剤は一例に、たとえばエーテル結合のような多數の硬軟変性基に基づくその表面活性性を有する。エーテル結合を有する非イオン型鉛防止剤は、活性水素を有する有機酸質を溶剤の低級酸化アルキレン（たとえば酢酸エチレン及びプロピレン）により所望数のアルキオキシ基が分子中に導入されるまでアルキオキシ化して製造することができる。

好適な鉛防止剤はポリオキシアルキレンポリオール及びその錯体である。この種の物質は種々の供給商から入手することができる：ワイアンドケテ・ケミカルス・コーポレーション社からのアルロニック・ポリオール；ダウ・ケミカル・カンパニー社から入手しろるポリグリコール-112-2、すなわち醇化エチレンと醇化プロピレンから得られる液体トリオール；並びにユニオン・カーバイド・コーポレーション社から入手しろるテルギ

トル、すなわちデシルフェニルもしくはモノフェニルポリエレングリコールエーテル及びウコン、すなわちポリアルキレングリコール及び誘導体。これらは本発明の改良組成物に鈎止剤として適する市販製品の少數例である。

ポリオール自身の他に、これらポリオールを各種のカルボン酸と反応させて得られるそのエステルも適している。これらエステルを製造するのに有用な酸はラウリン酸、ステアリン酸、コハク酸及びアルキル—苦しくはアルケニル—置換コハク酸であり、ここでアルキル—苦しくはアルケニル基は約20個までの炭素原子を有する。

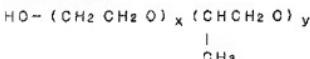
好適ポリオールはブロッカック型化合物として作成される。すなわち、ビドロキシ型化合物R<sub>-</sub>(OH)<sub>n</sub>【ここでは1~6であり、かつRは—優若しくは多価アルコール、フェノール、ナフトールなどの残基である】を酸化プロピレンと反応させて、親水性ベースを形成させる。次いで、このベースを酸化エチレンと反応させて親水性部分を形成させる結果、分子は親水性部分と親水性

## - 183 -

ルキル化された一級及び多価フェノール及びナフタールのような芳香族にドロキシ化合物も使用することができる。たとえばヘプチルフェノール、ドデシルフェノールなどがある。

他の遙る算乳化剤は、米国特許第3,098,827号及び第2,674,619号公報に開示されたエステルを包含する。

ブルロニック・ポリオールの名称でワイアンドット・ケミカル・カンパニー社から入手しうる液体ポリオール及びその他の同様なポリオールが鈎止剤として特に適している。これらブルロニック・ポリオールは式：



— (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>H (XXX)

[式中、x、y及びzは1より大きい整数であって、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O—基が約10~約40個程度のグリコールの全分子量を占め、このグリコールの平均分子量が約1000~約5000となるよう

部分との両者を有する。これら部分の相対的寸法は、反応度の比、反応時間などを調節することにより調整でき、これは当業者に明らかである。すなわち、分子がベース油及び他の酸化剤の存在の相違とは無関係に任意の誘導体組成物に使用するのに適した鈎止剤の比で存在する親水性部分及び親水性部分を等値とするポリオールを製造することは当業者の知識内である。

所定の誘導体組成物に一度大きい酸化が必要とされば、親水性部分を増大させかつ又は親水性部分を減少させることができる。より大きい水油型エマルジョンの破壊能力が要求されれば、親水性部分及び(又は)親水性部分を薦してこれを濃成することができる。

R<sub>-</sub>(OH)<sub>n</sub>の化合物の例はたとえばアルキレングリコール、アルキレントリオール、アルキレンテトロールなどのアルキレンポリオール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ベンタエリスリートール、ソルビトール、マニトールなどを包含する。たとえばア

## - 184 -

## にする】

に相当する。これら生成物は、先ず最初に酸化プロピレンをプロピレングリコールと結合させて式：



の親水性ベースを生成させることにより製造される。次いで、この結合生成物を酸化エチレンで処理して、分子の両末端に親水性部分を付加する。最も良好的な結果を得るには、酸化エチレン単位が分子の約10~約40重量%を占めるべきである。ポリオールの分子量が約2500~4500であり、かつ酸化エチレン単位が分子の約10~約15%を占めるような生成物が特に適している。約4000の分子量と(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)単位に属する約10%を占めるポリオールが特に良好である。さらに、有用なものはアルコキシル化脂肪族アミン、アミド、アルコールなどであって、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アルキル—酸族フェノールにより処理されたアルコキシル化脂肪族導体を包含して(たとえばモナー及びジーハブ

## - 185 -

## - 186 -

チル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル及びトリデシルフェノール》、これらは米国特許第 3,849,501号公報に記載されており、これを参考のためここに引用する。

本発明のこれら組成物はさらに、たとえば上記したような他の添加剤及び他の企画有機加剤、たとえばパリウム及びナトリウムを含有するものも含むことができる。

本発明の異構組成物はさらに、船支持底触組成剤を含むこともできる。典型的には、この種の化合物は 5~30%の炭素原子を有するチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体、及びその組合物である。好適物質は 1, 3, 4-チアジアゾールの精製体であって、たとえば米国特許第 2,719,125号；第 2,719,126号及び第 3,087,9321号各公報に記載されている。特に好適ものは化合物 2, 5-ビース(テ-オクタジオ) - 1, 3, 4-チアジアゾールである。

これら多くの添加剤の種類は複数の作用、たとえば分散・液化阻止の性質を付与することができる。この手段は周知されており、ここにはさらには説明する必要がない。

これら複数の添加剤を含有する場合、組成物は一般にその通常の付着能を与えるのに必要な量でベース油中に配合される。充分配合された油におけるこれら添加剤の代謝的有効量（各活性成分として）を示せば次の通りである：

アセコ 150として入手しうる。他の両様に遡する物質も米国特許第 3,821,235号；第 3,904,537号；第 4,097,387号；第 4,107,050号；第 4,136,043号；第 4,186,293号及び第 4,193,882号各公報に記載されている。チオジアゾールメタルカブタンの誘導体、たとえばエヌテル、ハロゲン化カルボン酸との結合生成物、アルデヒド及びアミン、アルコール著しくはメタルカブタン、アミン塩、ジチオカルバメートとの反応生成物、無灰分分散剤との反応生成物（たとえば米国特許第 4140643号及び米国特許第 4138043号）、並びにハロゲン化鉄黄及びオレフィンとの反応生成物である。

並の造する添加剤はチアジアゾールのチオ及びポリチオスルフェナミドであって、たとえば米国特許第 1,580,830号公報に記載されている。これら化合物を潤滑油組成物中に含まれる場合、これらは組成物の重量に対し 0.01~10重量%、好ましくは 0.1~5.0重量%の量で存在させるのが好適である。

### - 188 -

重量% A. I. 重量% A. II.

組成物	(好適)	(広範型)
成分 A	4~7	2~10
成分 B	0.5~4	0.2~6
成分 C	1.0~2	0.8~3
粘度改良剤	0~4	0~12
洗剤	0.01~0.4	0.01~0.6
腐蝕阻止剤	0.01~0.5	0~1.5
他の液化阻止剤	0~1.5	0~5
表面活性剤	0.01~0.5	0.01~1.0
沸泡剤	0.001~0.01	0.001~0.1
他の摩擦防止剤	0.001~1.5	0~5
摩耗改良剤	0.01~1.5	0~5
潤滑ベース油	残部	残部

好ましくは、成分 (B) が硬化アルキル環状ビドロキシ芳香族化合物（たとえば硬化アルキル環状フェノール）からなる場合、硬化アルキル環状ビドロキシ芳香族化合物は充分配合された油中に約 2~5重量%、好ましくは約 2.2~4重量%の

量で用いられる。それより少量の硫化アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物も使用することができる（たとえば約 0.5～3重量%の量で使用される）。この種の化合物と他の油溶性融化防止剤（たとえば上記）との混合物を成分（B）としてここに使用する場合（たとえば油溶性硫化有機化合物、油溶性アミン酸化防止剤、油溶性有機酸、油溶性有機ジオキサン類及びその混合物との混合物）がある。

他の添加剤を使用する場合、必ずしも必要ではないが、本発明の新規な洗浄剤止剤／堿純防止剤混合物の潤滑液被覆層は分段膜と1種若しくはそれ以上の前記他の添加剤とからなる潤滑剤潤滑物を作成するが望ましく（前記潤滑物は段階剤混合物を構成する場合、ここでは添加剤パッケージと称する）、これにより次後の添加剤を適時にベース油に添加して潤滑油潤滑物を作成することができる。潤滑油中への添加剤潤滑物の溶解は、溶剤によりかつ緩和的な加熱を伴う混合により容易

化することもできるが、これは必須でない。混合物、すなわち添加剤パッケージは典型的には、添加剤パッケージを固定基のベース潤滑剤と組合せる場合には、最終組成物に期望密度を付与するのに適切な量にて添加剤を含有するよう処方される。すなわち、本発明の堿灰分散剤／融化防止剤／堿純防止剤混合物を少量のベース油に或いは他の相容性溶剤に他の所量の添加剤と共に 添加して適切な比率で典型的には約 2.5～約 50重量%、好ましくは 15～約 75重量%、特に好ましくは約 25～約 50重量%の添加剤の合計量で活性成分を含有する添加剤パッケージを形成することができ、強筋はベース油である。

最終製品は典型的には約 10重量%の添加剤パッケージを使用することができ、残部はベース油である。

ここに示した重量%は全て（待記しない限り）添加剤の活性成分（A. I.）及び（又は）添加剤パッケージの全重量、すなわち各添加剤の A. I. 重量と全油層（すなわち添加剤の重量との合

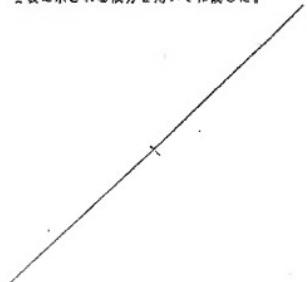
計である組成の全重量）に基づいている。

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明し、これら実施例において記載は待記しない限り全て既報である。

#### ■

一連の充分配合された SAE 15W40 基潤滑油を第 I 表に示される成分を用いて作成した。



第一回  
試験結果物 (容積 %)

	比較 A	比較 B	例 1	例 2
PIBSA-PAM分散剤(1)	7.57	5.54	7.57	7.57
硫化アルキルフェノール硬化防止剤(2)	2.83	1.8	2.83	2.83
ジアルキルジチオ炭酸亜鉛摩擦防止剤(3)	1.75	1.45	1.35	1.35
過塩基性スルホン酸マグネシウム洗剤阻止剤(4)	1.19	1.45	0.51	0.51
粘度指数向上剤(5)	8.82	--	8.20	8.40
ベース油(6)	残部	残部	残部	残部
TBN(7)	8.4	8.0	5.0	5.0
SASH(8)	0.85	0.84	0.44	0.5

- 194 -

- 195 -

注:

(1) 5.93 容量%のポリイソブテニルスルシンイミド (1.56 重量%N、950Mn PIB、1.0SA : PIBモル比、0.35 重量%B、51.5 重量%a.i.) と 1.64 容量%のポリイソブテニルスクリシンイミド (1.46 重量%N、1300Mn PIB、1.2SA : PIBモル比、0.32 重量%B、50.8 重量%a.i.) との混合物。ここで用いるSA : PIBモル比は、上記スクリシンイミドを形成すべく使用したポリイソブテニル無水コハク酸を生成するポリイソブテニルの 1 モル当たりに反応した無水コハク酸のモル数を意味する。

(2) 硫化ノニルフェノール (70重量%a.i.、7重量%S)。

(3) 比較剤A: 1.45 容量%のジヒドロカルピルジチオ炭酸亜鉛 (ZDDP) 磨耗防止添加剤 (ここでアルキル基は 8 倍の炭素原子を有し、かつR<sub>2</sub>S<sub>5</sub> をイソオクチルアルコールと反応させて約 7 重量%の ZDDP 磨耗防止添加剤の残レベルを与えることにより作成した); 0.30 容量%の (ZDDP) 磨耗防止

添加剤 (ここでアルキル基は約 4 ~ 5 倍の炭素原子を有するこれら基の混合物とし、かつR<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を約 65% のイソブテニルアルコールと 35% のアミルアルコールとの混合物と反応させて約 8 重量% の残レベルを与えることにより作成した)。比較剤B及び例1: 1.45 容量% (ここでアルキル基は 8 倍の炭素原子を有し、かつR<sub>2</sub>S<sub>5</sub> をイソオクチルアルコールと反応させて約 7 重量% の ZDDP 磨耗防止添加剤の残レベルを与えることにより作成した)。

(4) 過塩基性Mgスルホン酸塩 (アルキルベンゼンスルホン酸に基づく)、400TBN、51.7 重量%a.i.; 9.2 重量%Mg。

(5) 比較剤A及び例1=エチレン-アロビレン共重合体粘度指数向上剤濃厚物 (43 重量%エチレン; 2.8 粘度率; 10.0 重量%a.i.); 例2=分散剤粘度指数向上剤濃厚物 (聚丙一含有エチレン-アロビレン共重合体 0.3 重量%N; 1.5 基粘度率; 23 重量%a.i.)。

(6) 三として溶剤 150中性ベース油。

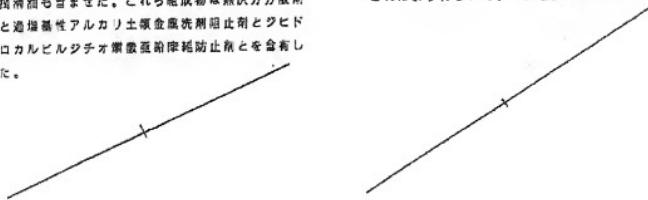
- (7) 全塩基度: ASTM D2896。  
 (8) 全硫化灰分レベル (ASTM D 874)。

これら組成物をカミンズNTC-400フィールド試験（荷重=冷凍トレー: 80,000ポンド、燃焼質量、約60%負荷係数；米国大陸使用（アラスカを除く）にかけ、ダラスから太平洋北西部まで牽引し、その際<0.3重量%硫黄のディーゼル燃料を使用した。

さらに、上記試験には次の市販のSAE 15W40潤滑油も含ませた。これら組成物は硫化灰分分散剤と過塩素酸アルカリ土類金属洗剤消泡剤とジヒドロカルビルジチオ環状亞鉛化合物とを含有した。

比較試験油	燃耗% S A S H	燃耗% (22893)
油 C	1.0	1.0
油 D	1.1	1.2
油 E	0.72	0.9
油 F	1.0	1.0
油 G	1.0	8
油 H	1.0	8
油 I	1.0	8
油 J	0.9	7
油 K	1.95	1.4

これにより得られたデータを下図に示す。



## 規 格 表

規格類	規 格 表												規格類別(G)
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	規格類別(G)	
走行距離単位	195K	201K	175K	195K	211K	189K*	190K	123K	206K	143K	177K	190K	12.5 1ESK
平均走行距離	9.84	9.78	9.76	9.83	9.75	9.81	9.76	9.75	9.74	9.73	9.76	9.75	9.76
TGF、%	67	40	40	70	56	—	63	64	59	63	63	63	63
第一GF、%	39	39	34	40	38	—	73	40	47	76	30	59	19.6 66
第二GF、%	8	5	0	1	15	—	6	5	6	10	3	5.9	4.4 2
4GFアリット	0.59	1.29	0.32	0.67	1.86	—	0.63	0.71	0.21	2.21	0.7	0.92	0.66 1.6
クラウドセンサ	6	9	24	10	7	15	7	22	43	15	62	20.2	11.6 10
直角距離、%	17	35	59	35	29	45	39	33	49	32	35	31.1	11.0 31
斜面距離、%	1	0	0	0	1	0	3	8	0	0	5	1.6	2.6 12
クリーニング、%	全フレームアリット	21.59	26.42	28.2	22.73	36.37	—	31.47	28.11	27.55	35.14	26.4	27.36 5.4 28.4
アンダーフラウンアリット	5.43	5.44	1.86	3.51	10.00	—	3.19	4.19	3.69	4.88	2.0	4.39	2.31 7.8
TTL、非評価アリット	137	115	115	138	199	—	180	140	167	185	137	151.7	138
金種アリット	967	1073	872	889	2144	—	1574	1022	1059	1840	703	1217	471 1255
通常評価アリット	524	473	693	1024	456	513	612	694	312	332	613	538	263 359

— 200 —

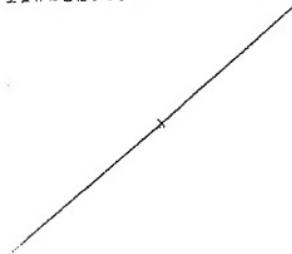
— 201 —

ギヤクトンが運転される一方前部は頭部がつかひメント用車体。

前回表におけるデータから見られるように、例1の油は残余の性能荷担を全く犠牲にすることなく優秀なクラウンランド潤滑を与える。

## 例 3

例1の紙灰分額測定を一遍の他のエンジン試験にかけ、これにより得られたデータを第IV表に要約する。見られるように、例1の油は産業品質ディーゼル潤滑油に関する米国石油協会CE仕様の全要件に合格する。



- 204 -

エンジン試験*	第IV表 測定結果		API ACEI基準 合格/失格
	3試験結果	API ACEI基準	
L-3B 全ベーリング荷負損失、mg カタビロードG/2 (48時間)	33.8	50max	合格
TGF	54	80max	合格
WTD	204	300max	
マックT-6 油消費、ボンド/Hr-hr	0.00049	0.0014max	合格
全デメリット	649	650max	
最大ブライドネス、インチ	0.009	0.020max	
リング運転疲労、mg	307	350max	
粘度上昇、GST	4.2	14max	
マックメット測定	112	90min	
マックT-7 100~150時間粘度 向上比、CSt/hr クミン2NTS-400 油消費	0.0092	0.040max	合格
クラウンランド潤滑、% 第三ランダムメリット ローラー・フォロア・ピン摩耗、インチ	9.2 12.1 0.0000	25max 40max 0.002max	合格

\*米自動車工業協会仕様J 183に記載された性能試験法。

- 205 -

- 206 -

本発明の低温分油は、好ましくは 1重量%未満、より好ましくは 0.5重量%未満、さらには最もしくは 0.3重量%未満（たとえば約 0.1～約 0.3重量%）、特に好ましくは 0.1重量%未満（たとえば 100～500ppm 程度）の硫黄含有量を有する通常液体の燃料を用いる燃費ディーゼルエンジンに用いられる。この種の通常液体の燃料は、たとえばデノーバル燃料又は ASTM 規格 D 386 により規定されたような燃料油などの炭化水素質石油留分を包含する。圧縮点火エンジンも同様に通常液体の燃料を用いることができる。これら既成物はたとえばアルコール、エーテル、有機二トロ化合物など（たとえばメタノール、エタノール、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ニトロメタン）のような燃焼水素質物質を含み、これらも本発明の範囲内である。さらにたとえばトウモロコシ、アルファルファ、シェール油及び石炭のような他物質若しくは植物油から得られる液体燃料も存在する。1種若しくはそれ以上の炭化水素質燃料と 1種若しくはそれ以上の非炭化水素質材

料との混合物である造粒燃体の燃耗も考えられる。この種の混合物の例はディーゼル燃料とエーテルとの組合せである。特に好まなものは既 2 ディーゼル燃料である。これら即ち天然ガス燃費のエンジンにも使用することができます、これらエンジンには一般に圧縮されがつ液化された天然ガスを含有的する貯蔵槽から燃料が供給される。メタノール及び天然ガスエンジンが、本発明の性と組合せて、たとえばディーゼルトラック、バスなどの車両のエンジン排気からの低い粒子放出を最小化するのに特に有用である。

本発明の潤滑油は、少なくとも 1 倍のシリンド（一般にエンジン 1 対当り 1～2 台若しくはそれ以上のシリンド）を有するディーゼルエンジンのクラランクケースには特に有用であり、エンジン内には垂直方向で両側壁面すなわちビストンを収納し、このビストンに密着トップランドを設ける。すなわち、ビストンのトップランドとシリンド底部ライナとの間の距離を減少させて、シリンドの蓄火室（ここでは燃料を燃焼させて効力を発生させる）

にて放出する粒子の量を最小化させるシリンドにつき特許用である。この種の密着トップランドは、燃費経済の向上及びシリンドにおける効率的圧縮比の増大をも与えることができる。トップランドは、一般に顶部ビストンリング溝部の上方に沿うるほぼ円筒状ビストンの領域を備え、したがってトップランドは一般に円筒断面（ビストンの長手側面に沿って切削）を特徴とする。トップランドの外周にはほぼ直進の表面を備え、これによりシリンドライナの垂直壁部に対しほば平行に設計する（この種のトップランドをここでは「円筒状トップランド」と称する）。或いは、好適にはトップランドをビストンの中心方向へトップランドがトップビストンリング溝部及びビストンの上部表面、すなわち「クラウン」に隣接する点からビストンの中心方向へ内方向に傾斜することもできる。トップランドとシリンド壁部ライナとの間の距離（ここでは「トップランドクリヤランス」と称する）は、好ましくは円筒状トップランにつき約 0.010～0.030 インチの範囲である。隣接トップラ

ンドについては、下記トップランドクリヤランス（すなわちトップランドがトップランビストンリング溝部に隣接する点におけるトップランクリヤランス）は、好ましくは約 0.005～0.030 インチ、より好ましくは約 0.010～0.020 インチであり、さらに上側トップランドクリヤランス、すなわちビストンクラウンにおけるトップランクリヤランスは、好ましくは約 0.010～0.045 インチ、より好ましくは約 0.015～0.030 インチである。トップランクリヤランスは上記寸法以下（たとえば 0.005 インチ未満）としらるが、この種の小さい隙間が望ましくないビストンのトップラン部とシリンド壁部との接触をエンジン操作中に与えないものとする（この接觸はライナに対して生ずる振動のため望ましくない）。一般に、トップランの高さ（すなわちシリンド壁部ライナに沿ってトップランの底部からトップランの溝部まで測定した垂直距離）は約 0.1～約 1.2 インチであり、これは一般に 4 サイクルディーゼルエンジンにつき約 0.8～1.2 インチであり、2

サイクルディーゼルエンジンについては約 0.1~0.5インチである。この程の密着トップランドを有するディーゼルエンジン及びピストンの設計は当業者の知識内であり、ここに詳細に説明する必要はない。

本明細書中に用いる「油溶性」という用語は、固定された添加剤若しくは物質が溶する溶媒により油中に可溶性、溶解性又は安定分散性となることを意味する。簡明にするため、「油溶性」という用語は、必ずしも添加剤若しくは物質が全ゆる比率で油中に可溶性である（又は溶解性、混和性若しくは懸濁性）ことを意味しない。しかしながら、たとえば添加剤は油中に、この油を用いる環境にて初期の効果を発揮するのに充分な程度まで可溶性（又は安定分散性）であることを意味する。さらに他の添加剤の追加投入も、所望に応じ、その特定配合アダクトの高レベルの混入を可能にする。

以上、本発明の原理、好適実施例及び操作方式につき詳細に説明したが、本発明はこれらのみに

限定されず、本発明の趣旨及び範囲において多くの変更をなしうることが当業者には了解されよう。

#### 4. 図面の簡単な説明

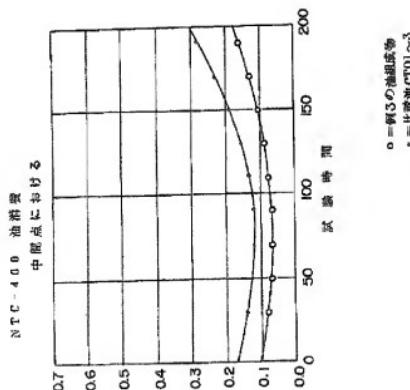
第1図は、実施例3に要約したNTC-400油溶性試験における油溶性と試験時間との間のプロット図である。

代理人の氏名 倉 内 茂  
同 族 間 弘 宗



図面の表示 (内容に変更なし)

FIG. 1



【公報種別】特許法  
【部門区分】第3部  
【発行日】平成10

【公開番号】特開平  
【公開日】平成3年  
【年道号数】公開特  
【出願番号】特願平  
【国際特許分類第8】  
C10M 167/00  
// C10M 159/16  
(C10M 167/00

129:93  
129:95  
133:56  
133:58  
133:54  
149:22  
159:16  
137:10  
129:10  
133:04  
136:20  
137:02  
(C10M 167/00  
129:93  
129:95  
133:56  
133:58  
133:54  
149:22  
159:16  
137:10  
129:10  
133:04  
136:20  
137:02  
137:04  
(C10 M 159/16  
145:04  
145:04  
149:22  
)

手続実務正答 (方式)

補正の対象  
同上 (第1回)

1 適

C10N 10:04  
30:04  
30:10  
40:25

平成2年8月21日

特許序長官 植松 敏 肇

補正の内容 刑紙の通り  
図面の修正 (内容に変更なし)

【F1】  
C10M 167/00  
C10M 159/16

補正をする者  
事件との関係  
名 称 エクソン・ケミカル・ペテンツ・  
インコーポレイテッド

代理人  
〒103  
住所 東京都中央区日本橋3丁目12番11号  
施設工芸会館3階 (電話273-6438)  
氏名 (5671)弁理士 倉内 基  
同 住 所 同 上  
氏名 (5671)弁理士 堀田 弘

補正命令通知の日付 平成2年7月31日



特許庁  
審査課



#### （P2）溶存酸素と有効酸素の少なくとも1項の技術性強化基材と

(C) トドカラビタル導入を主張して少々くじを2個の指揮官を争う  
少々くじとも、頭の指揮官はトドカラビタルオガダラ上  
少々くじと水原とす御野ギーベルタランタケス田舎の住民上  
せり方。

(B) 水素硫黄鉱の上位鉱を含むものに占める割合は、一級鉱床で約30%程度であるが、2級鉱床では僅に1%、3級鉱床では約10%程度である。また、水素硫黄鉱の上位鉱に占める割合は、1級鉱床で約30%程度であるが、2級鉱床では僅に1%、3級鉱床では約10%程度である。

(A) 1. 低級化度の鉱物組成をもつものと、高級化度の鉱物組成をもつものとに、前記鉱床には、

「日本農業者連合会・日本水資源問題討論会」[1981]

(B) 暖化防止目標達成の仕組くとも他の実現可能性が示されると。  
(C) ニードルビル議事場でやれやれ平均で少々くとも可能の実現原子を有するなくとも1種の物理性質でニードルビル議事場の実現可能と  
を示さざるより実現用とす実現アーバンビル議事場の実現可能。

とを防げたディーピルエンジンにおいて、前記クランクケースには断面上に油槽

(C) レドロルの吸収は胃酸で抑制され少くとも又胃酸の濃度が子宮内膜に及ぼす影響より強くなる。従つ排卵性レドロルのレジストラムは減少となり、排卵数が 0.1~0.2 倍程度の増加傾向が示す(日本ら)。レベルは 0.01~0.7 の範囲内。妊娠初期初期の妊娠毒性と本薬は必ずしも平行しない。